

修士学位論文

題 名

遷移金属カルコゲナイドの合成と
光電気化学特性

指導教授

柳 和宏

准教授

平成 28年 2月 18日 提出

首都大学東京大学院

理工学研究科

物理学

専攻

学修番号 14879330

氏 名 本間 光太郎

学位論文要旨（修士（理学））

論文著者名 本間 光太郎

論文題名：遷移金属カルコゲナイドの合成と光電気化学特性

電気化学ドーピング法（電気二重層キャリア注入法）は、物質表面に電気二重層を形成させる事により、外部電場を用いて、物質表面に高密度な電荷蓄積、及び蓄積量の精密制御が可能な手法である。同手法を用いて、二次元系を中心に、これまで様々な物性制御が報告されている。我々は同手法を用いて、一次元系材料の新規物性探索をこれまで行ってきた。一次元物質である単層カーボンナノチューブ(SWCNT)の光学遷移・ラマン・熱電特性の制御を行い、ファンホープ特異点由来の物性をフェルミレベル精密制御により明らかにしてきた[1]。そこで、本研究では、同技術を用いた更なる新規物性探索の為、新たな物質における同手法による新規物性探索を目的に研究を行った。

はじめに、外部電場によりフェルミレベルをシフトさせることが可能な半導体物質の検討をはじめに行った。半導体物質としては、シリコンやゲルマニウムの単体元素の半導体、2元化合物、酸化物、遷移金属カルコゲナイド(Transition Metal dichalcogenide, TMDC)といった層状化合物などが知られている。シリコン・ゲルマニウムといった共有結合性の半導体材料においては、表面のダングリングボンドの存在により欠陥由来の深いトラップが存在し、キャリア注入によるフェルミレベルのシフトが難しい。一方、TMDC はダングリングボンドといった深いトラップが存在しない為、キャリア注入によるフェルミレベルシフトが可能である事が報告されている。そこで、本研究ではTMDC系に注目し研究をはじめた。

TMDCは強いスピン軌道相互作用を持つ層状化合物であり、単層状態において、二次元ブリルアンゾーンのK点に伝導体、価電子帯のバンド端を持つ。スピン軌道相互作用により、その価電子帯の頂点においてスピン分裂が生じ、反転対称性が破れによりバレーとスピンの密接に関連付けられ、バレー分極を制御するバレートロニクスといった新たな物性研究が展開されている[2]。TMDC系においては電気二重層キャリア注入による様々な研究が知られており、同手法が新規物性探索に極めて有用であることが知られている[3]。

2004年に発見された炭素原子の二次元結晶であるグラフェンの研究により、層状物質は層数を制御し単層化する事で全く新しい物性が得られるという事が分かった。TMDCにおいても、単層化による新規物性探索の研究が非常に盛んに行われている。半導体TMDCである MoS_2 および WS_2 は、バルク結晶において間接遷移型半導体であるが、単層化により直接遷移型に変化し、また、バンドギャップが拡大する。そのため、 MoS_2 および WS_2 の単層試料ではバルク試料においては見られない直接遷移型発光が見られ、スピン分裂由来の二つの特徴的な光吸収ピークが存在する[2]。

前述のように、これまでTMDCへのキャリア注入の報告はされている。しかし、バンド構造から容易に可能と予想されるホール注入に再現性良く成功した例は知られていない。

ホール注入を行う事により、スピン分裂した一方のバンドにのみによる伝導や、光励起によるバレー選択がより容易に可能と考えられる。それはスピントロニクスやバレートロニクスといった新たな物性研究の基礎となる為、本研究では、TMDC への再現性の良いホール注入の実現を最終的な目的として、半導体 TMDC である MoS_2 および WS_2 の試料作成技術の確立、及び、同試料への電気化学ドーピング技術の確立を目的として研究を行った。

MoS_2 および WS_2 の光吸収制御を行うにあたり、まず測定可能な 1cm 程度の大きさの薄膜合成が可能な多層試料の作成を行った。合成方法としては、 MoS_2 および WS_2 の一般的な合成法である化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition, CVD) を用いた。既報の報告を参考に合成を進め、本研究では 1cm×0.5cm 程度の多層薄膜の合成に成功した。この薄膜を転写し、その光電気化学特性 (光吸収のキャリア注入依存性) を検証した。転写した試料をカウンター電極およびリファレンス電極とともに光学セルに設置し、イオン液体に浸し、光吸収測定を行った。また、ポテンシスタットを用いてガラス基板に蒸着した電極を作用電極として、リファレンス電極に対する電位を制御した。電位 0V の時、 MoS_2 および WS_2 薄膜の光吸収スペクトルにはスピン分裂由来の二つのピーク (A、B ピーク) が確認できた。 MoS_2 において電位 -1.0V の時、二つのピークは減少し始め、-1.4V で消滅した。また WS_2 においては電位 -1.7V の時、二つのピークは減少し始め、-1.9V で消滅した。しかしどちらの薄膜でも、電位 +2.8V と大きくシフトさせてもホールドーピングによる変化が見られなかった。

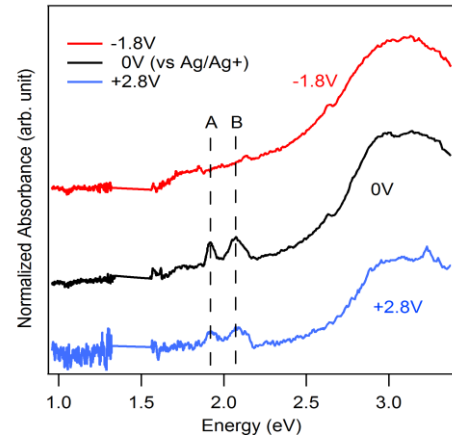


Fig.1 MoS_2 薄膜の光電気化学特性。赤が電子ドーピング、黒がノンドーピング、青がホールドーピング時の光吸収スペクトルである。

多層の MoS_2 合成では、薄膜の均一性や結晶性が不安定であった。そこで結晶性、均一性が安定である単層 MoS_2 の CVD 合成へと研究を展開した。本研究では、多くのパラメータの検討を行い、最終的に 100 μm 程度の単層膜の合成に成功した。微小な結晶である為、電気化学ドーピングによる光学特性評価の実験系を新たに構築する必要があり、現在、構築中であるが、同薄膜の基礎的性質を調べる為、作成した単層膜を多層と同様の方法でシリコンゴムシートに転写し、引張歪下での光吸収スペクトルの測定を行った。延伸させた状態では通常状態に比べ、A ピークがわずかにシフトする事が分かった。

本研究では、CVD 法を用いて多層の MoS_2 および WS_2 薄膜の合成に成功し、その光吸収スペクトルを電気化学ドーピングを用いて制御する事に成功した。多層試料ではホール注入が出来なかった為、単層試料へと研究を展開した。CVD 法により単層 MoS_2 の合成に成功し、その基礎光学特性を明らかにした。

参考文献 : [1] Yanagi *et al.*, *Adv. Mater.* 23 2811 (2011), *PRL* 110 86801 (2013), *Nano Lett.* 14 6437 (2014), [2] Xiao *et al.*, *PRL* 108 196802 (2012), [3] Zhang *et al.*, *Science* 344 725 (2014), Zhang *et al.*, *Nano Lett.* 12 1136 2012, Ye *et al.*, *Science* 338 1193 (2012)

目次

第0章 序論.....	3
第1章 研究背景.....	6
第2章 本研究の基礎.....	8
2-1. 遷移金属カルコゲナイド.....	8
2-2. 二硫化モリブデン.....	9
2-3. 二硫化タングステン.....	9
2-4. スピン軌道相互作用.....	10
2-5. 化学気相成長法.....	11
2-6. ラマン分光測定.....	11
2-7. フォトルミネッセンス.....	13
2-8. 光吸収測定.....	13
2-9. 電気化学ドーピング.....	15
第3章 化学気相成長法による多層遷移金属カルコゲナイド薄膜の合成.....	16
3-1. 実験方法.....	16
3-1-1. 粉末 MoO_3 の加熱による合成.....	16
3-1-2. 蒸着による合成.....	17
3-1-3. WS_2 の合成.....	20
3-2. 結論と課題.....	21
第4章 多層遷移金属カルコゲナイド薄膜の光電気化学特性.....	22
4-1. 実験方法.....	22
4-1-1. 薄膜の転写.....	22
4-1-2. 光吸収測定.....	24
4-1-3. 電気化学測定.....	26
4-2. 測定結果.....	27
4-2-1. MoS_2 の光電気化学特性.....	27
4-2-2. WS_2 の光電気化学特性.....	28
4-2-3. 結論と課題.....	30
第5章 化学気相成長法による単層二硫化モリブデンの合成.....	31
5-1. 実験方法・結果.....	31
5-1-1. 基板の洗浄.....	31
5-1-2. MoO_3 分散液による合成.....	31
5-1-3. 粉末 MoO_3 の加熱による合成.....	35
5-2. 結論と課題.....	39

第 6 章 引張歪下における単層二硫化モリブデンの光吸収	41
6-1. 実験方法.....	41
6-1-1. 単層 MoS_2 の転写.....	41
6-1-2. 光吸収測定	42
6-2. 結果と課題	44
第 7 章 まとめ	45
参考文献.....	47
謝辞.....	49

第0章 序論

電気化学ドーピング法は、物質表面に電気二重層を形成させることにより、物質表面に高密度に電荷蓄積を制御可能とする方法である。同手法を用いて、二次元原子層系を中心に様々な物性制御が報告されている。我々は、これまでに電気化学ドーピングを用いて、一次元系材料の新規物性探索を行ってきた。炭素の一次元物質である単層カーボンナノチューブ (Single-Wall Carbon Nanotube, SWCNT) の光学遷移・ラマン・熱電特性の制御を行い、ファンホープ特異点由来の物性についてフェルミレベルを制御することにより明らかにしてきた[1-3]。それらの経験から、我々は電気化学ドーピングについての様々な技術や知見を得ることができた。そこで、本研究ではそれらの技術を用いて他の物質の物性研究を進める為、新たな対象となる物質の模索を行った。

フェルミレベルの制御により物性を制御する、という点から半導体物質に対して新規物質の模索を行った。半導体物質としては、シリコンやゲルマニウム、遷移金属カルコゲナイド (Transition Metal dichalcogenide, TMDC) といった物質が挙げられる。シリコン・ゲルマニウムといった共有結合性の半導体材料においてはダングリングボンドの存在により、欠陥由来の深いトラップが存在し、キャリア注入によるフェルミレベルのシフトが難しい。一方、TMDC はダングリングボンドといった深いトラップが存在しない為、キャリア注入によるフェルミレベルシフトが可能であることが報告されている。TMDC は、強いスピン軌道相互作用を持つ二次元薄膜であり、二次元ブリルアンゾーンの K 点に伝導体、価電子帯のバンド端を持っている。スピン軌道相互作用により、その価電子帯の頂点においてスピン分裂が生じており、反転対称性が破れた試料においてはバレーとスピンの密接に関連付けられることからバレー分極を制御する様々な方法が提案されている[4]。また、TMDC 系においては、電気化学ドーピングによる様々な研究が報告されており、電子・ホール注入法として電気化学ドーピングが極めて有用であることが知られている[5-7]。

2004 年に発見された炭素原子の二次元結晶であるグラフェンの研究により、層状物質は層数を制御し単層化することで全く新しい物性が得られるという事が分かった[8]。これは TMDC においても同様であり、単層化による新規物性探索の研究が非常に盛んに行われるようになった。半導体 TMDC である MoS_2 および WS_2 は、バルク結晶において間接遷移型の半導体であるが、単層化する事により直接遷移に変化し、そのバンドギャップが拡大し MoS_2 では 1.2eV から 2.0eV、 WS_2 では 1.2eV から 2.0eV になる[9]。そのため、 MoS_2 および WS_2 の単層試料ではバルク試料においては見られない直接遷移型の発光が見られる[10]。またこれらの物質は、多層の光吸収スペクトルにおいても価電子帯の頂点におけるスピン

分裂由来の二つの特徴的なピークが存在する。

前述のように、これまで TMDC へのキャリア注入による伝導機構の制御等の報告はされている。しかし、光吸収の制御の報告があるものの、ホール注入に成功した例は皆無である。ホール注入を行うことにより、スピン分裂した一方のバンドのみの伝導を可能とさせることや、一方のバンドへの光励起をより選択的に可能とさせることができる。精密なホール注入制御ができれば、スピントロニクスやバレートロニクスの発展に大いに貢献できると期待できる。本研究では、TMDC へのホール注入を最終的な目的として、半導体 TMDC である MoS₂ および WS₂ のサンプル作成の技術および電気化学ドーピングの技術の確立を目的として研究を行った。

MoS₂ および WS₂ のサンプル作成にあたり、光吸収が測定可能な 1cm 程度の大きさを持つ薄膜の合成を行った。合成方法としては、MoS₂ および WS₂ の一般的な合成法である化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition, CVD) を用いた[11-16]。CVD 法は、反応管内において合成物の成分を含むガスを流すことで、加熱した基板物質表面もしくは気相での化学反応によって膜を堆積させる方法であり、本研究では Si/SiO₂ 基板上に MoO₃ および WO₃ 粉末を目的の薄膜の形状で 5nm 程度蒸着させ、Sulfur ガスを供給しながら 800°C で加熱し合成した。合成した薄膜は、蒸着した MoO₃ および WO₃ が基板表面で硫化されるため、蒸着範囲を制御することで薄膜の大きさを制御することができる。作成した薄膜は、ラマン分光測定によりおよそ 5 層からそれ以上の層数で、層数が不均一な薄膜であると分かった。この薄膜を、PMMA と 2M の KOH を用いて電極を蒸着したガラス基板に転写し、光吸収測定を行った。

ガラス基板を白金製のカウンター電極およびリファレンス電極とともに光学セルに設置し、イオン液体と呼ばれる常温で液体の塩である TPA-TFSI (C₈H₁₆F₆N₂O₄S₂) に浸し、イオン液体のみを入れた光学セルをベースラインとして光吸収測定を行った。また、ポテンシostat を用いて、ガラス基板に蒸着した電極を作用電極としてリファレンス電極に対する作用電極の電位を制御することで電気化学ドーピングを行い、光吸収測定を行った。電位差 0V、すなわちノンドープの時、MoS₂ および WS₂ 薄膜の光吸収スペクトルにはスピン分極由来の二つのピークが確認できた。電位差 -1.6V、すなわち電子ドープの時、二つのピークは減少し始め、-1.9V で消滅した。しかしホールドープでは、電位差 +2.8V でも光吸収スペクトルに変化が見られなかった。

今回の多層の MoS₂ 合成では、薄膜の均一性や結晶性が不安定であった。その為、試料ごとに光吸収スペクトルにおけるピークのシャープさが異なっていた。そこで、結晶性および均一性が安定である単層 MoS₂ の CVD 合成へと展開した。本研究では、Sulfur ガスを供給しながら MoS₂ 粉末を 800°C ~ 900°C で過熱し気相での化学反応により炉中の Si/SiO₂ 基

板上に膜を堆積することで合成した。作成した薄膜は、ラマン分光測定およびフォトルミネッセンス測定によって単層である事を確認した。この方法で、最大 $100\ \mu\text{m}$ 程度の大きさの薄膜の合成に成功、またシングルドメインでも $50\ \mu\text{m}$ 程度の大きさの薄膜の合成に成功した。

本研究では、CVD 法を用いて多層の MoS_2 および WS_2 薄膜に成功し、その光吸収スペクトルを、電気化学ドーピングを用いて電子ドープすることで制御することに成功した。また、CVD 法を用いて $100\ \mu\text{m}$ 程度の大きさである単層の MoS_2 の合成に成功した。しかし、光吸収制御において、ホールドープによる吸収ピークの消滅までは至らなかった。これは、薄膜の不均一性や結晶性の不安定さによる構造欠陥によるものであると考えられ、より結晶性や均一性の高い薄膜の作成が必要である。

第1章 研究背景

電気化学ドーピングは、物質表面に電気二重層を形成させることにより、物質表面に高密度に電化蓄積を制御可能とする方法である。同手法を用いて、二次元原子層系を中心に様々な物性制御が報告されている。我々は、これまでに電気化学ドーピングを用いて、一次元系材料の新規物性探索を行ってきた。炭素の一次元物質である SWCNT の光学遷移・ラマン・熱電特性の制御を行い、ファンホープ特異点由来の物性についてフェルミレベルを制御することにより明らかにしてきた[1-3]。それらの経験から、我々は電気化学ドーピングについての様々な技術や知見を得る事ができた。そこで、それらの技術を用いて他の物質の物性研究を進めていきたいと考え、新たな対象となる物質の模索を行った。

フェルミレベルの制御により物性を制御する、という点から半導体物質に対して新規物質の模索を行った。半導体物質としては、シリコンやゲルマニウム、TMDC といった物質が挙げられる。シリコン・ゲルマニウムといった共有結合性の半導体材料においてはダングリングボンドの存在により、欠陥由来の深いトラップが存在し、キャリア注入によるフェルミレベルのシフトが難しい[4]。一方、TMDC はダングリングボンドといった深いトラップが存在しない為、キャリア注入によるフェルミレベルシフトが可能であることが報告されている。TMDC は、強いスピン軌道相互作用を持つ二次元薄膜であり、二次元ブリルアンゾーンの K 点に伝導体、価電子帯のバンド端を持っている。スピン軌道相互作用により、その価電子帯の頂点においてスピン分裂が生じており、反転対象性が破れた試料においてはバレーとスピンが密接に関連付けられる事からバレー分極を制御する様々な方法が提案されている[5]。また、TMDC 系においては、電気化学ドーピングによる様々な研究が報告されており、電子・ホール注入法として電気化学ドーピングが極めて有用であることが知られている[6-8]。

2004 年に発見された炭素原子の二次元結晶であるグラフェンの研究により、層状物質は層数を制御し単層化することで全く新しい物性が得られるという事が分かった[9]。これは、TMDC においても同様であり、単層化による新規物性探索の研究が非常に盛んに行われるようになった。半導体 TMDC である MoS_2 および WS_2 は、バルク結晶において間接遷移型の半導体であるが、単層化する事により直接遷移に変化し、そのバンドギャップが拡大し MoS_2 では 1.2eV から 2.0eV、 WS_2 では 1.2eV から 2.0eV になる[10]。その為、 MoS_2 および WS_2 の単層試料ではバルク結晶においては見られない直接遷移型の発光が見られる[11]。またこれらの物質は、多層においても光吸収スペクトルに価電子帯の頂点におけるスピン分裂由来の二つの特徴的なピークが存在する。

前述のように、これまで TMDC へのキャリア注入による伝導機構の制御等の報告はされている。しかし、光吸収の制御の報告があるものの、ホール注入に成功した例は皆無である。ホール注入を行うことにより、スピン分裂した一方のバンドのみの伝導を可能とさせる事や、一方のバンドへの光励起をより選択的に可能とさせる事ができる。それは、スピントロニクスやバレートロニクスといった新たな物性研究の基礎となる。本研究では、TMDC へのホール注入を最終的な目的として、半導体 TMDC である MoS_2 および WS_2 に対して電気化学ドーピングの技術の確立およびその光吸収スペクトルを制御する事を目的として研究を行った。また、多層の MoS_2 合成では薄膜の均一性や結晶性が不安定である事から、それらが安定である単層 MoS_2 の CVD 合成へと研究を展開し、延伸させた単層膜の光吸収スペクトルの測定を行った。

第2章 本研究の基礎

2-1. 遷移金属カルコゲナイド

遷移金属カルコゲナイド (Transition-metal chalcogenide, TMDC) は、4 属の Ti, Zr, Hf や、5 属の V, Nb, Ta、6 属の Mo, W などの遷移金属と、S, Se, Te といったカルコゲンから構成される物質で、遷移金属を M、カルコゲンを Ch として、 MCh_2 という形をとる。Ch-M-Ch といった形の層状構造をとっており、遷移金属の面をカルコゲンの六方晶系の面がはさむような構造になっている。また中心金属に対するカルコゲンの配置の形式が、その結合のイオン性に大きく依存しており、イオン性が大きい場合は正八面体型配置、共有性が大きい場合は三角プリズム型配置を取る。

TMDC は、中心金属の違いにより物性が大きく異なる。4 属の場合、カルコゲンが S または Se で半導体となり、Te では半金属となる。また、中心金属が 5 属の場合は金属となり、6 属の場合は半導体となる。本研究で用いた TMDC は、二硫化モリブデン (MoS_2) お

Periodic Table of the Elements																			
1 H																	2 He		
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 カルコゲン		9 Ne			
11 Na	12 Mg	5属 金属												13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4属 S,Se:半導体 Te:半金属			22 Ti	23 V	24 Cr	6族 半導体		27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr		
			40 Zr	41 Nb	42 Mo	Tc	Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe		
55 Cs	56 Ba	57~71 La-Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn		
87 Fr	88 Ra	89~103 Ac-Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn								

Fig2-1. 中心金属が 5 属の TMDC は金属、6 属のものは半導体になる。中心金属が 4 属の場合、カルコゲンが S または Se の場合は半導体、Te の場合は半金属となる。

よび二硫化タングステン (WS_2) の二つで、これらはどちらも半導体物質である。

2-2. 二硫化モリブデン

二硫化モリブデン (MoS_2) は、6 属の遷移金属である Mo とカルコゲンである S から構成される物質であり、二つの S 原子が Mo 原子をはさむような構造をとっている。S と Mo は共有結合であるので、 MoS_2 は三角プリズム型配置をとり、2H 型の積層構造をしている。

MoS_2 は層状半導体物質で、バルクや多層では $\Delta \approx 1.2\text{eV}$ の間接遷移であるが、単層になるとバンド構造が変化し $\Delta \approx 2.0\text{eV}$ の直接遷移になる。また単層 MoS_2 は、二次元ブリルアンゾーンの K 点において伝道帯と価電子帯の端を持っており、金属原子の d 軌道による強いスピン軌道相互作用によって、価電子帯の頂点において 0.15eV 程度のスピン分裂が生じている[10]。

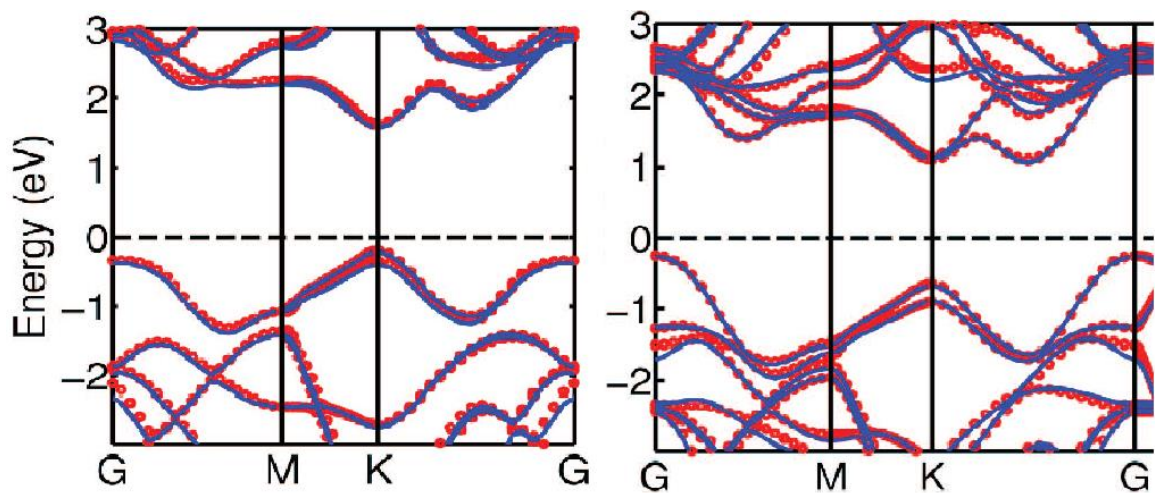


Fig.2-2 左が単層 MoS_2 、右がバルク MoS_2 のバンド構造[17]。

2-2. 二硫化タングステン

二硫化タングステン (WS_2) は、6 属の遷移金属の W とカルコゲンである S から構成され、 MoS_2 と同様に二つの S 原子が W 原子をはさむような構造をとっている。S-W が共有結合であるため、三角プリズム型配置をとり、2H 型の積層構造をしている。

WS_2 は層状半導体であり、バルクや多層では $\Delta \approx 1.2\text{eV}$ の間接遷移であるが、 MoS_2 と同様に単層になることで、バンド構造の変化により $\Delta \approx 2.0\text{eV}$ の直接遷移になる。また単層 WS_2 は、二次元ブリルアンゾーンの K 点において伝導体と価電子帯の端を持っており、強

いスピ軌道相互作用によって価電子帯の頂点において0.43eV程度のスピ分裂が生じている[10]。

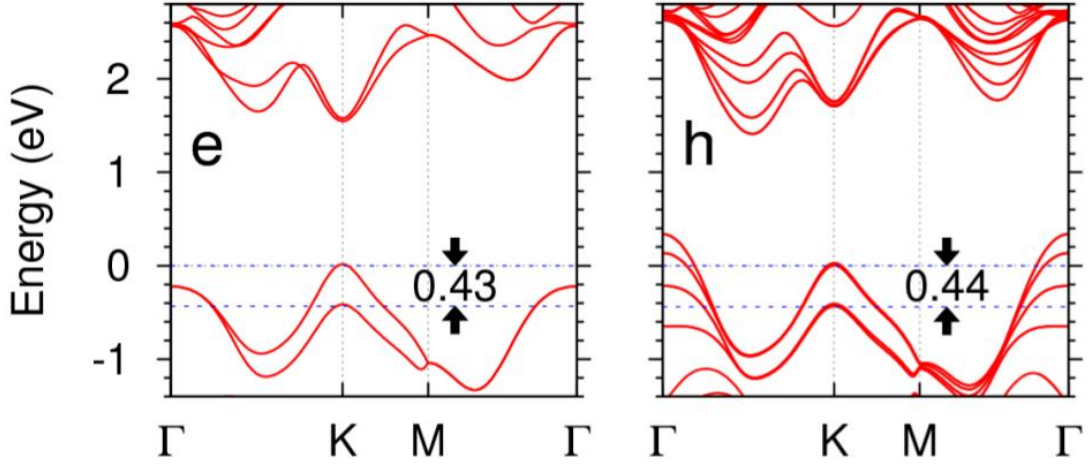


Fig.2-3 左が単層 WS₂、右がバルク WS₂ のバンド構造[18]。

2-4. スピ軌道相互作用

スピ軌道相互作用は、電子スピンの固有磁気モーメントと電子の軌道運動による磁場の相互作用である[19]。陽電荷の周りを1つの電子が軌道運動をしている時、これは電子側から見ると陽電荷が電子の周りを軌道運動しているため、円電流が流れているとみなせる。この円電流の中心に発生する磁場と、電子スピンの固有磁気モーメントが作用したものが、スピ軌道相互作用である。陽電荷+Ze が、電子を中心に距離 $-\vec{r}$ 速度 $-\vec{v}$ で軌道運動しているとみなした時、電子の位置に生じる磁場 \vec{H}' はビオ・サバールの法則より角運動量 \vec{l} の方向に一致し、

$$\vec{H}' = \frac{Ze}{c} \frac{(-\vec{r}) \times (-\vec{v})}{|\vec{r}|^3} = \frac{Ze}{m_e c} \frac{(\vec{r}) \times (m_e \vec{v})}{|\vec{r}|^3} = \frac{Ze}{m_e c |\vec{r}|^3} \vec{l}$$

である。電子スピンの角運動量 \vec{s} による固有磁気モーメント $\vec{\mu}_s$ は

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m_e c} \vec{s}$$

であるため、スピ軌道相互作用のエネルギー $E_{s.o.}$ は、

$$E_{s.o.} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{H}' = \frac{Ze^2}{2(m_e)^2 c^2 r^3} \vec{s} \cdot \vec{l}$$

となる。 \vec{s} , \vec{l} を \hat{s} , \hat{l} とすると、 \hat{s} の固有値が $\pm \frac{1}{2} \hbar$ であることから、 $\hat{s} \cdot \hat{l}$ は \hat{l} との組み合わせ

せによって異なってくる。 $E_{s.o.}$ は \hat{H}_0 の摂動項になっている。 $\hat{l} = 0$ では $E_{s.o.} = 0$ となり摂動項=0であるが、 $\hat{l} \geq 1$ では摂動項が発生しエネルギー分裂が生じる。

MoS₂やWS₂などの6属の遷移金属を中心金属に持つTMDCは、単層になることでグラフェンなどの中心対称な構造をもつ物質とは異なり、反転対称性が壊れた構造になる。そのためMoS₂やWS₂といったTMDCは、その重い質量と電子の二次元運動によって強いスピン軌道相互作用が発生し、価電子帯に0.15eV～0.45eV程度のスピン分裂が生じる。

	バンドギャップ(eV)	分裂幅(eV)
MoS ₂	2.02	0.15
MoSe ₂	1.33	0.19
WS ₂	1.98	0.43
WSe ₂	1.63	0.47

Table.2-1 MoS₂,MoSe₂およびWS₂,WSe₂のバンドギャップとスピン分裂幅[10]。

2-5. 化学気相成長法

化学気相成長法（Chemical Vapor Deposition）は、様々な物質の薄膜を作成する方法の1つであり、MoS₂およびWS₂の合成において良く用いられている合成法である。CVD法では、石英などの管内に膜を堆積させる基板および原料を入れ、管内の原料と反応させるための原料ガスを供給して、基板表面または気相上での化学反応によって膜を堆積させる合成法である。

今回、多層MoS₂およびWS₂薄膜作成においては、Si/SiO₂基板上にMoO₃またはWO₃を蒸着し、Sulfurガスを供給しながら基板を加熱することで合成を行った。また、単層MoS₂の合成においては、Sulfurガスを供給した状態でMoO₃粉末およびSi/SiO₂基板を加熱し、気相上で反応させ膜を堆積させた。

2-6. ラマン分光測定

物質に光を入射すると、その光が物質内部で相互作用を起こし、一部が散乱光となり再び放出される。この散乱光のうち、エネルギーが入射光と等しいものをレイリー散乱と呼び、格子振動分だけ、非弾性にエネルギーを変化させたものをラマン散乱と呼ぶ。入射光に対す

るエネルギーの変化を、波数で表したものをラマンシフトと呼び、散乱光の強度をラマンシフトの関数として示したものをラマンスペクトルと呼ぶ。

$\text{MoS}_2 \cdot \text{WS}_2$ は、ラマンスペクトルにおいて、原子の振動モード由来である二つのピークを持つ。Fig.2-5 は MoS_2 のラマンスペクトルを表しており、 385cm^{-1} 付近のものが面内に水平の原子運動である E_{2g}^1 モードによるピーク、 408cm^{-1} 付近のものが面内に垂直方向の振動である A_{1g} モードによるピークである。

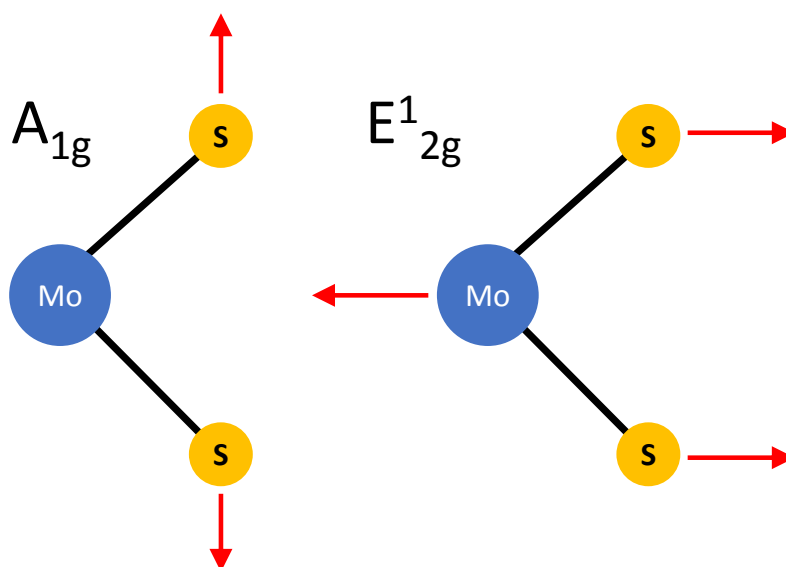
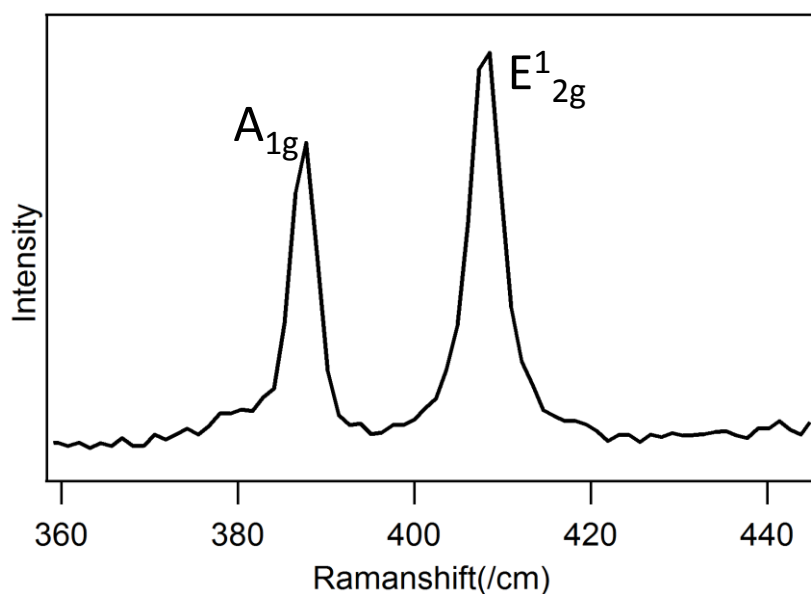


Fig.2-4 MoS_2 のラマンスペクトル。左のピークが A_{1g} 振動モードで右が E_{2g}^1 モードによるもの。

2-7. フォトルミネッセンス

フォトルミネッセンスは、物質が光を入射吸収した後に再び放出する現象のことである。半導体にバンドギャップより高いエネルギーのレーザーを入射すると、電子とホールが生成され、それらが再結合する過程で発光が生じる。

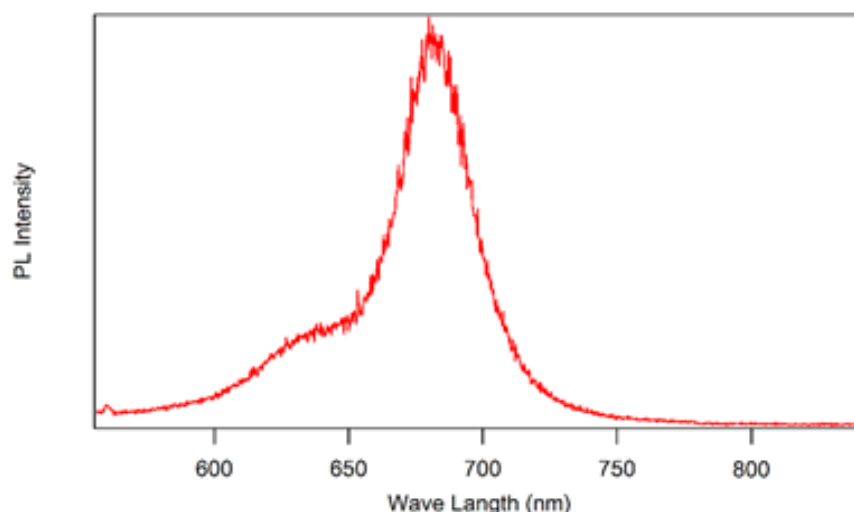


Fig.2-5 単層 MoS₂ の PL スペクトル

多層 MoS₂ では、間接遷移のバンド構造を持つため、フォトルミネッセンスによる発光は見られない。しかし、単層になると直接遷移にバンド構造が変化するため、単層 MoS₂ においては 650nm～670nm 付近で発光を確認できる。

2-8. 光吸収測定

光吸収測定は、入射光の波長を変化させながら、試料の吸光度を測定する分光法である。吸光度 α は、入射光の強度 I_0 と試料を透過した光の強度 I から

$$\alpha = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

と定義される。

MoS₂, WS₂ の吸収ピークは、そのバンドギャップに対応する波長を持つ光において現れる。MoS₂ はおよそ 650nm と 600nm 付近に吸収ピークを持っており、それぞれエネルギーに換算すると 1.90eV と 2.06eV である。これらのピークは K 点における MoS₂ のバンドギャップの幅 1.9eV と、スピン軌道相互作用によって 0.15eV ほど分裂した価電子帯の頂点によるバンドギャップの幅に対応する。また、WS₂ はおよそ 625nm と 530nm 付近に吸収ピ

ークを持っており、それぞれエネルギーに換算すると 1.98eV と 2.33eV である。これらのピークは、WS₂ の 2.0eV のバンドギャップ幅と、0.43eV 程度の幅で分裂している価電子帯の頂点による幅に対応している。

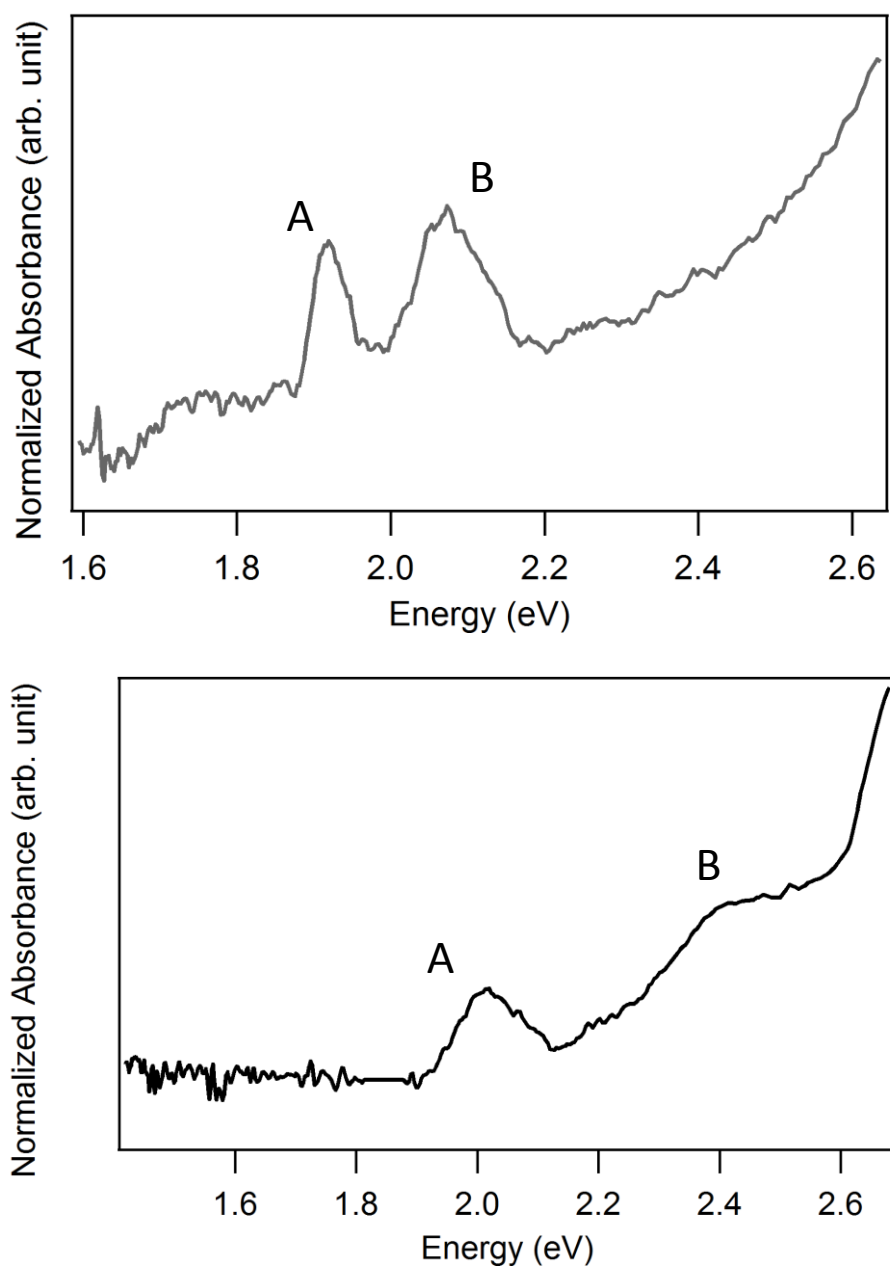


Fig.2-6 MoS₂ と WS₂ の光吸収スペクトル

2-9. 電気化学ドーピング

電気化学ドーピングは、イオン液体という、陰イオン（アニオン）と陽イオン（カチオン）で構成される常温で液体の塩を用いて、電極とイオン液体の界面に電気二重層を作ることによって試料に電子またはホールを注入する手法である。二つの電極の間にイオン液体を設置し、片側の電極に電圧を印加すると、電場の向きに沿ってイオンが分極する。分極したイオンは電極の界面に収束し、それにより電極からキャリアが誘起され、電極とイオン液体の界面にキャパシタを作る。二つの電極間に二つのキャパシタが形成されることから、これを電気二重層（EDL）と呼ぶ。電極に試料を接触させることにより、電極から誘起したキャリアを試料にドーピングすることができる。

TMDC 系において、EDL を用いたキャリアドーピングという手法により、超伝導や円偏光発光といった様々な研究が数多く報告されており、電子・ホール注入において EDL は極めて有用であることが知られている。

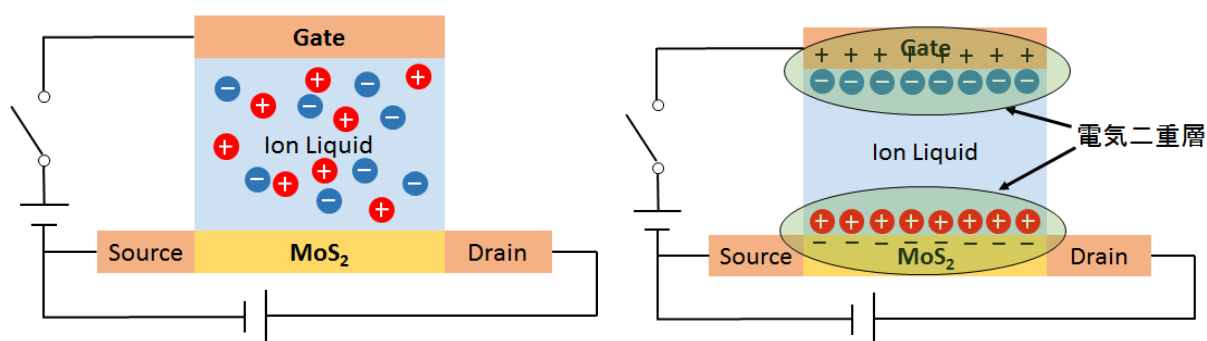


Fig.2-7 電気二重層の形成の模式図。ゲート電極に電圧を印加していない状態だと、左のようにアニオンとカチオンが散らばっているが、正の電圧を印加すると右のようにゲート電極側にアニオン、試料側にカチオンが蓄積され、試料に電子が誘起される。負の電圧を印加した場合、図とは逆にカウンター電極側にカチオン、試料側にアニオンが蓄積され、試料にホールが誘起される。

第3章 化学気相成長法による多層遷移金属カルコゲナイド薄膜の合成

遷移金属カルコゲナイド薄膜の作成は、機械的剥離による方法や化学気相成長法などが存在する。本研究では、合成した薄膜の光吸収測定を行う必要があり、当初はその為に1センチメートル程度の大きさの薄膜が必要であったため、大面積薄膜が合成可能であり薄膜のサイズコントロールが容易であることから、化学気相成長法（CVD法）を用いて多層二硫化モリブデン（ MoS_2 ）・二硫化タングステン（ WS_2 ）薄膜の合成を行った。

3-1. 実験方法

多層 MoS_2 薄膜の合成において、①粉末 MoO_3 と Sulfur を加熱し気相上で反応させ基板に堆積させる方法と②基板上に蒸着した MoO_3 を Sulfur ガス供給下で加熱し反応させる方法の二つを行った。また、 WS_2 については②の方法で合成を行った。それぞれの方法について以下に記す。

3-1-1. 粉末 MoO_3 の加熱による合成

① 基板の洗浄

表面に酸化膜を持つシリコンウェハー（ Si/SiO_2 基板）を $2.0\text{cm} \times 1.5\text{cm}$ 程度の大きさに切り出し、酸化膜を上向きにした状態でアセトンに浸し、バスタイプの超音波洗浄機（sharp, 卓上超音波洗浄機 UT-206H）により10分間ソニケーションを行った後、 N_2 ガスを吹きつけ基板表面に残留していたアセトンの除去を行った。その後、2-プロパノール（2-propanol）に浸し、再び10分間のソニケーションを行った後、 N_2 ガスにより表面に残留している2-プロパノールの除去を行った。

② MoO_3 の還元

アルミナボートに MoO_3 粉末（sigma-aldrich, MoO_3 99.98%）を乗せ、洗浄した基板を MoO_3 粉末の直上に覆うように乗せた。アルミナボートを石英ガラス管に入れ、ロータリー

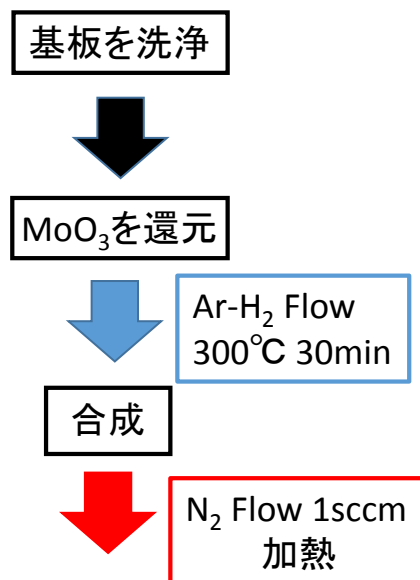


Fig.3-1 粉末 MoO_3 の加熱による合成のチャート

ポンプとターボ分子ポンプで 1 時間真空引きし、その後 Ar-H₂ ガス(H₂ 4%)を流し管内を充填させた。ヒーターで 500℃まで加熱し 30 分間保持し、MoO₃を還元した。

③ 合成

管内の風上側に Sulfur(sigma-aldrich, Sulfur 99.98%)を入れ、N₂ガスを 1sccm で流しながらヒーターで加熱し合成を行った。合成条件を Table.3-1 にまとめた。

温度(℃)	時間(min)	結果
1000	30	× 基板に何もつかず
650	30	○ 数 μm サイズがまばらにできる
650	15	× 基板に何もつかず

Table.3-1 合成条件。

650℃で 30 分間加熱した条件において、まばらではあるが多層 MoS₂の合成に成功した。しかし、大きさが数 μm 程度であり、光電気化学測定が可能である 1cm 程度のサイズには届かなかった。

3-1-2. 蒸着による合成

① 基板の洗浄

3-1-1 と同様に、Si/SiO₂ 基板を 2.0cm×1.5cm 程度の大きさに切り出し、アセトンと 2-プロパノールでそれぞれ 10 分間ソニケーションを行い、洗浄を行った。

② 粉末 MoO₃の蒸着

ポリエチレンシートで Si/SiO₂ 基板のふちを、基板表面が 1.0cm×0.5cm 程度露わになるように覆った。基板を真空蒸着器上部にセットし、タングステンボートに MoO₃ 粉末を乗せ、真空蒸着器下部にセットし、真空度が 1.0×10⁻³Pa を下回るまで真空引きを行った。電流制御器を用いてタングステンボートに 50～60A の電流を流して、粉末を加熱することで真空蒸着器上部の基板に 5nm 程度蒸着した。粉末は、加熱時の電流が高すぎると蒸着の途中で粉末がタングステンボートからはじけて落ちてしまうことがあるため、電流印加時は粉末の状態を常にチェックしながら電流の調整をする必要がある。

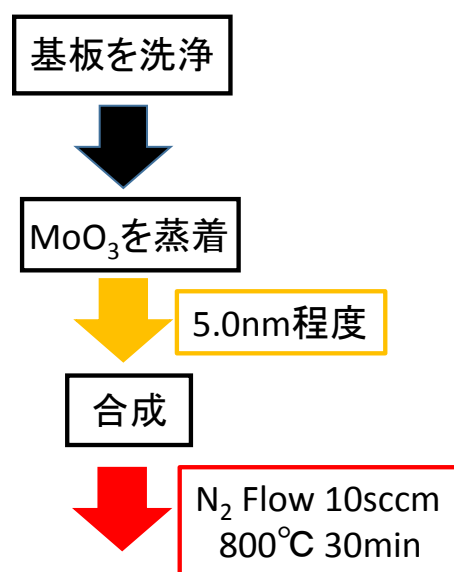


Fig.3-2 蒸着による合成のチャート

③ 合成

粉末を蒸着した基板を蒸着面が上向きになるようにアルミナボートに乗せ、石英ガラス管に入れた。また Sulfur を同様のアルミナボートに乗せ、石英ガラス管に入れた。ロータリーポンプとターボ分子ポンプで 1 時間真空引きをし、N₂ ガスを Sulfur が風上側になるような向きで流し、管内に充満させた(Fig.3-2)。

N₂ ガスを 10sccm の流量で流し、ヒーターを用いて基板および Sulfur を加熱した。加熱に用いた炉は、ヒーターと温度計を三箇所を持っているため、それぞれのヒーターで別々の温度設定にする事が可能であるが、隣り合うヒーターで温度差が大きいと低温側の温度が高温側に引きずられて高くなってしまう。その為、Sulfur 側と基板側の温度が互いに引きずられないよう Fig.3-2 のように No.1 に基板を、No.3 に Sulfur を設置し、No.2 が中間温度になるよう温度を設定し、合成を行った。合成物は、ラマン分光測定を用いて評価を行った。合成条件および結果を Table.3-2 にまとめた。

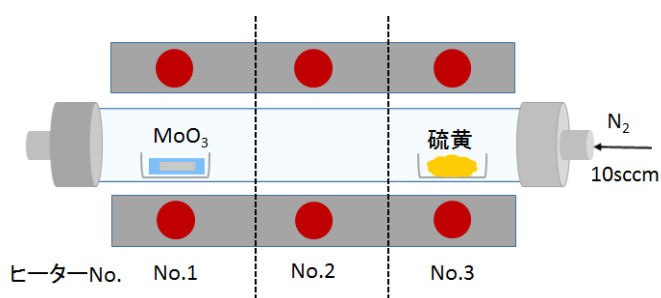


Fig.3-3 合成炉の概略図と写真。

温度(°C)	時間(min)	結果	層数
1000	15	○ まばらに付く	5層以上
1000	40	○ まばらに付く	3層
800	30	◎ 蒸着部が硫化されている	5層

Table.3-2 合成条件。層数は既存の論文を参考に、ラマンスペクトルにおける A_{1g} と E_{12g} のピーク間の幅からまとめた。

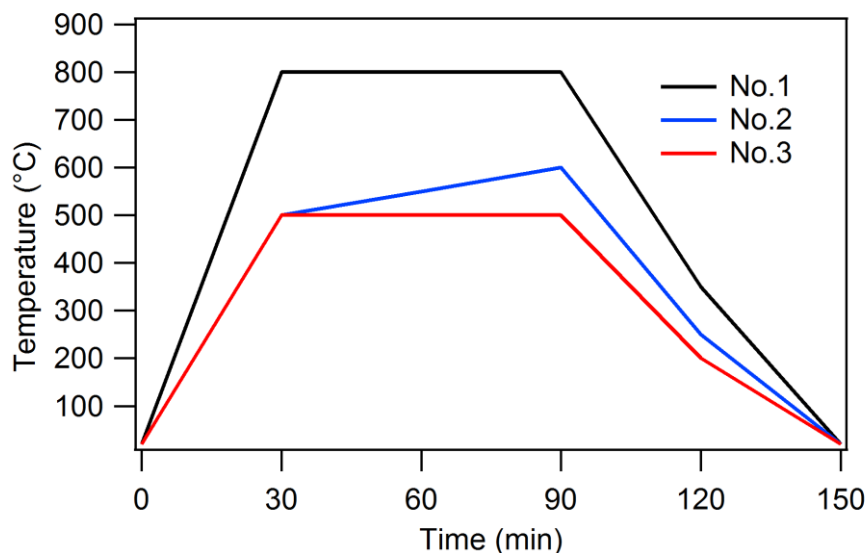


Fig.3-4 温度設定のグラフ。黒い線が基板のヒーター、青い線は何も入れていないヒーター、赤い線が硫黄のヒーターの温度設定。No.2 は No.3 に引きずられて、650℃ 付近まで加熱されるが、No.3 はほとんど影響されなかった。

1000℃では、合成時間によらずどちらにおいても蒸着部から MoO_3 が飛んでおり、数 μm の MoS_2 がまばらにできていた。また、1000℃で 40 分合成したものは、シングルドメインのような三角形の膜になっていた。800℃で 30 分合成したものは、蒸着部が全て硫化されていた。ラマン分光測定を行ったところ、場所によって値および A_{1g} と E_{12g} のピーク間の幅にばらつきが存在し、既存の論文と比較したところ 5 層からそれ以上の多層の薄膜であることが分かった。

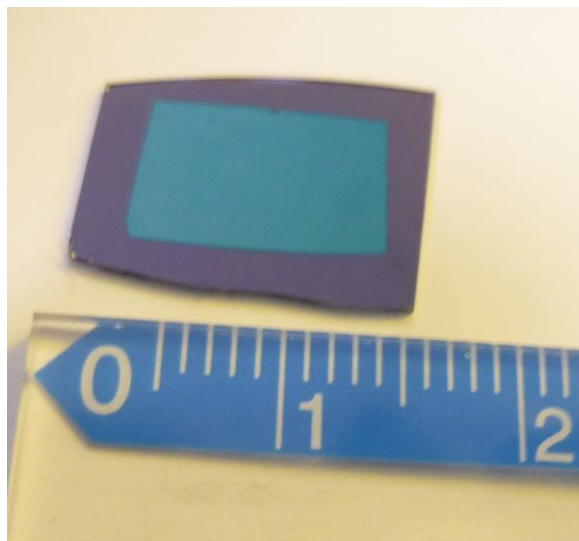


Fig.3-5 Si/SiO₂ 基板上に作成した多層 MoS₂ 薄膜。合成条件は温度 800℃時間 30 分で合成した。

3-1-3. WS₂の合成

WS₂の合成は、3-1-2と同様にSi/SiO₂基板に蒸着する方法で行った。

① 基板の洗浄

3-1-1と同様に、Si/SiO₂基板を2.0cm×1.5cm程度の大きさに切り出し、アセトンと2-プロパノールでそれぞれ10分間ソニケーションを行い、洗浄を行った。

② 粉末WO₃の蒸着

3-1-2と同様に、ポリエチレンシートで基板のふちを覆い、真空蒸着器上部にセットした。タングステンボートにはWO₃粉末(sigma-aldrich, WO₃ 99.98%)を乗せ、真空蒸着器下部にセットし、真空度が1.0×10⁻³Paを下回るまで真空引きを行った。電流制御器を用いて、タングステンボートに50～60Aの電流を流す事で粉末を加熱し、5nm程度基板に蒸着した。WO₃においても、粉末の状態を確認しながら細かい電流の調整が必要である。

③ 合成

3-1-2と同様にアルミナボートに基板を乗せ炉内のNo.1に、別のアルミナボートにSulfurを乗せ炉内のNo.3に設置した。ロータリーポンプとターボ分子ポンプで1時間真空引きを行い、N₂ガスを流し管内を充満させた。

N₂ガスを10sccmで流し、ヒーターを用いてNo.1を800℃、No.3を500℃でNo.2が中間温度になるように加熱し30分間合成を行ったところ、基板上で蒸着部が硫化され1.0cm×0.5cm程度の大きさである薄膜の合成に成功した。WS₂については、ラマンスペクトルから層数を特定することができ、膜厚測定も行わなかったため層数の特定にはいたらなかったが、MoS₂同様に場所により値のばらつきが存在した。

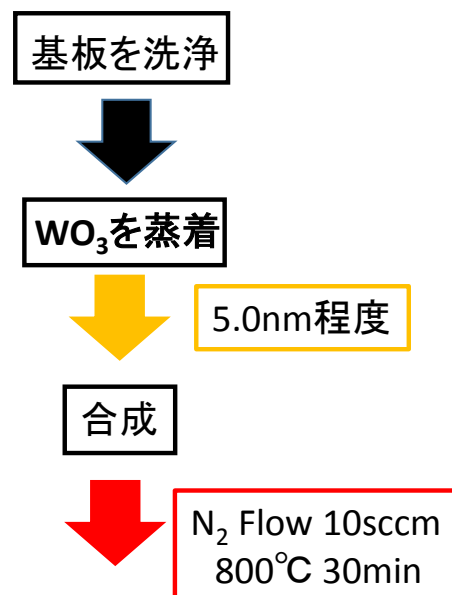


Fig.3-6 蒸着による合成のチャート

3-2. 結論と課題

本研究では、光電気学測定が可能である 1cm 程度のサイズを持つ MoS_2 薄膜および WS_2 薄膜の合成に成功した。また、粉末を蒸着した部分が硫化され薄膜になるため、蒸着時に範囲をコントロールすることで、サイズを制御する事ができた。

しかしラマン分光測定において、場所によるピーク値のばらつきが存在した。マッピング測定を行っていないため、どの程度の均一性をもった薄膜なのかは不明だが、電気化学ドーピングにおいて均一性の悪い薄膜では、構造欠陥によりキャリアドーピングが阻害される可能性があるため、より均一性の高い薄膜の合成が必要であると考えられる。

第4章 多層遷移金属カルコゲナイド薄膜の光電気化学特性

4-1. 実験方法

4-1-1. 薄膜の転写

第 3 章で作成した多層 MoS_2 薄膜および多層 WS_2 薄膜の光吸収測定を行うために、 SiO_2/Si 基板上に作成したそれらの薄膜をガラス基板へ転写した。

① PMMA のスピンコーティング

メタクリル酸メチルポリマー (WAKO, PMMA ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$)_n) をクロロホルムに質量パーセント濃度で 5% 溶かし、その溶液を SiO_2/Si 基板の薄膜がすべて覆われる程度滴下した。その後、滴下した溶液が均一になるように 100rpm で SiO_2/Si 基板を回転させて、クロロホルムを完全に揮発させた。

② ガラス基板へ転写

PMMA で覆われた SiO_2/Si 基板を 2M の KOH に浸し、 MoS_2 薄膜ごと PMMA フィルムを剥がした。剥がしたフィルムを純粋に浸して KOH を除去し、2-プロパノールに軽く浸してガラス基板に乗せた。ガラス基板には電極として金 (Au) を蒸着しており、薄膜が電極を架橋するよう Fig.4-2 のようにフィルムに乗せた。

③ PMMA フィルムの除去

PMMA フィルムが十分に乾きガラス基板と密着したら、ガラス基板を Fig.4-3 で示すような還流装置に入れた。

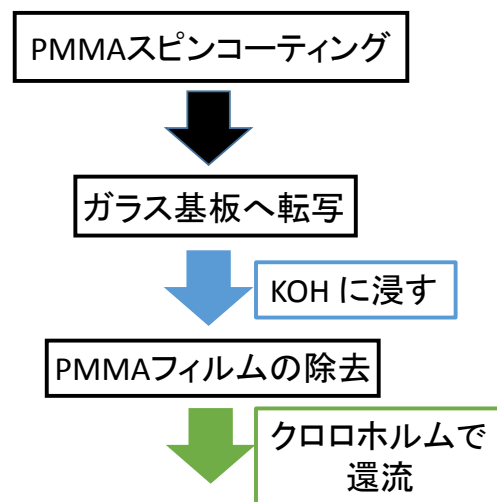


Fig.4-1 薄膜転写のチャート

還流装置は、ナスフラスコ、基板など対象物を保持する特注の還流器具、リービッヒ冷却器から構成されており、ナスフラスコには目的によってアセトンやトルエン、またはクロロホルムなどとともに沸騰石を入れる。今回は PMMA フィルムの除去を行うため、クロロホルムと沸騰石をナスフラスコに入れ、還流器具の上部に PMMA フィルター側が上向きになるようガラス基板を入れた。

マントルヒーターで温められたクロロホルムは、蒸気として Fig.5-3 の矢印に沿って還流器具の中を流れていき、リービッヒ冷却器によって冷やされ、不純物のないきれいなクロロホルムの液体となって落ちてくる。また、還流器具の上部と下部を繋ぐ栓を開けておくと、その部分から上部に蒸気のままクロロホルムが流れてくる。ガラス基板と PMMA フィルムおよび薄膜の密着には接着剤となるものを使用していないため、ガラス基板をクロロホルムに浸す、液体のクロロホルムを上から滴下する、といった方法でフィルムの除去を行うと、薄膜が剥がれてしまう、破れてしまう等の問題がある。そこで、この方法によりクロロホルムの蒸気により PMMA フィルムを溶かすことで、薄膜を傷つけずに PMMA フィルムの除去を行った。

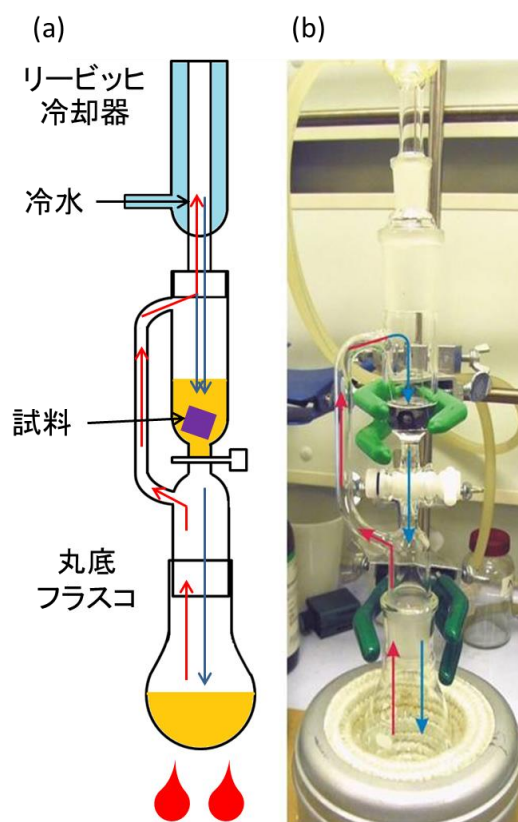


Fig.4-2 (a)還流の概略図と(b)還流装置の写真。マントルヒーターで加熱されたクロロホルムは、蒸気として赤い矢印のように通り、冷却され凝縮し青い矢印のように流れる。

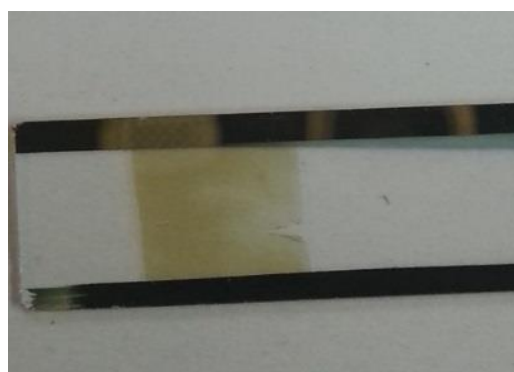


Fig.4-3 PMMA 除去後のガラス基板と薄膜の写真

4-1-2. 光吸収測定

$\text{MoS}_2 \cdot \text{WS}_2$ はスピン軌道相互作用により分裂した価電子バンドを、光吸収構造における二つのピークとして確認できる。そこで、電気化学測定を用いて $\text{MoS}_2 \cdot \text{WS}_2$ のフェルミエネルギーを変化させながら光吸収測定を行った。

光吸収測定には島津製作所の紫外可視近赤外分光光度計 UV-3600 を用いた。ダブルビーム測光方式の分光光度計であり、試料室には二つのセルホルダーがついている。Fig.4-5 の B のセルをバックグラウンドとして、A のセルにセットした試料の透過光を測定した。

分光光度計の光源は、ハロゲンランプ・重水素ランプの二種類を用い、ハロゲンランプは 3300nm～310nm、重水素ランプは 310nm～185nm の波長域で使用した。また検出器は、冷却 PbS 検出器・InGaAs 検出器・光電子増倍管の三種類を用い、冷却 PbS 検出器は 3300nm～1650nm、InGaAs 検出器は 1650nm～900nm、光電子増倍管は 900nm～185nm を使用した。本研究では、グレーティング切替波長 900nm、スリット幅 5nm、サンプリングピッチ 1nm、スキャンスピード高速という設定で測定を行った。また、分光光度計の測定域は 3300nm～185nm であるが、 $\text{MoS}_2 \cdot \text{WS}_2$ のスピン分裂由来のピークが、それぞれ 700nm～600nm、650nm～500nm という波長域に存在するため、1300nm～310nm の間で測定を行った。

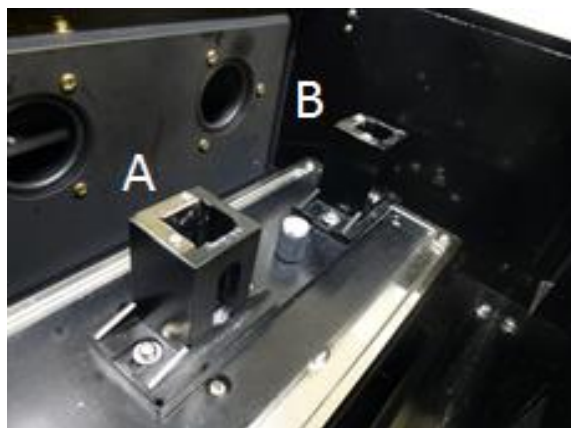


Fig.4-4 UV-3600 の写真。A のセルホルダーには試料となるセルを入れ、B のセルにバックグラウンドとなるセルを入れ、測定する。

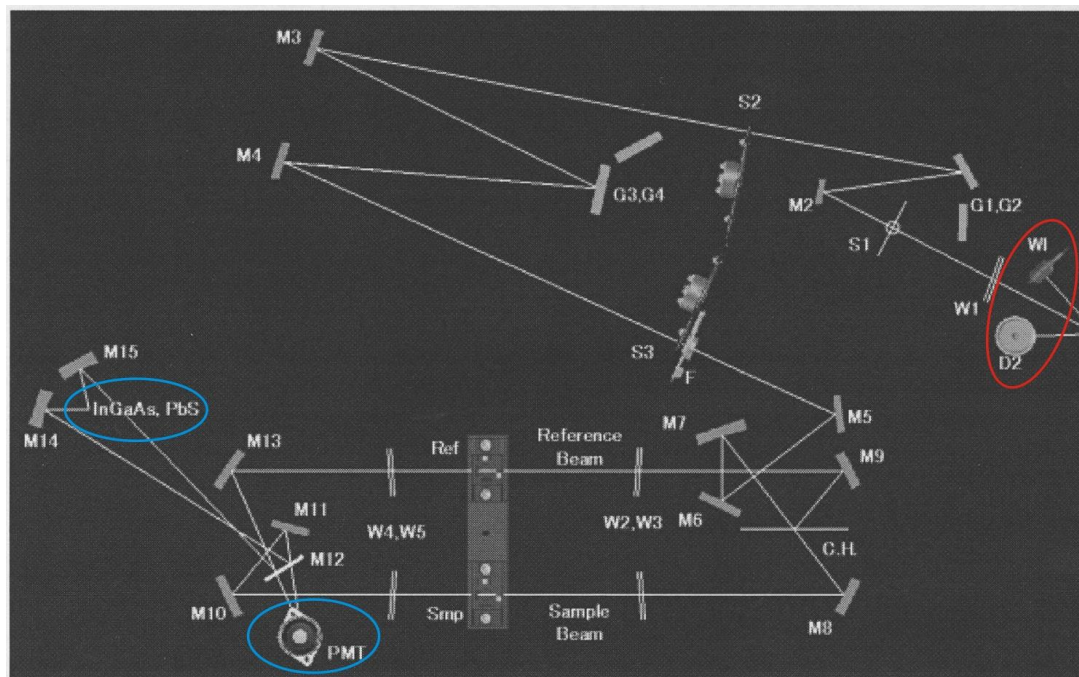


図 7-5 光学系：UV-3600 シリーズ

Fig4-5. 分光光度計 UV3600 の光学系図。赤い丸で囲まれている部分が光源、青い丸で囲まれている部分が検出器を示している。図内の文字はそれぞれ、D2：重水素ランプ、WI：ハロゲンランプ、M1～M15：ミラー、S1：入りロスリット、S2：中間スリット、S3：出口スリット、F：フィルター、G1,G2：回折格子（第一分光器）、G3,G4：回折格子（第二分光器）、C. H.：チョッパーミラー、PbS：PbS セル、InGaAs：InGaAs セル、PMT：フォトマルチプライヤー、Ref：対照側光束、Smp：試料側光束、W1～W3：窓板（ ϕ 30mm）、W4～W5：窓板（ ϕ 40mm）。

4-1-3. 電気化学測定

電気化学測定を行うために、セルに試料を転写したガラス基板、カウンター電極 (Pt)、リファレンス電極 (Ag/Ag⁺) を入れ、パラフィルムで固定した。その後、分光光度計のセルホルダーにセルを固定し、Fig.5-6のようにカウンター電極には緑、リファレンス電極には赤、試料には二つの黒のワニ口クリップを繋げた。

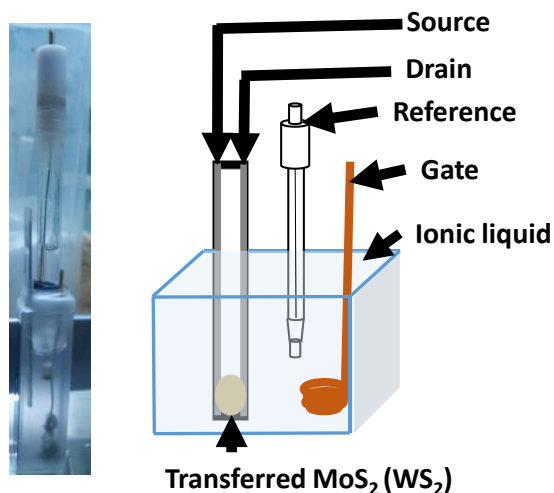


Fig.4-6 セルに固定した各電極および試料の写真と概略図

電流電圧を制御するために、北斗電工株式会社のポテンシostat / ガルバノスタット モデル

HAVF5001 を使用した。ポテンシostatは、作用電極の電位をリファレンス電極に対して一定にする装置であり、本研究ではポテンシostatとして、装置を使用した。

試料とポテンシostatを接続した状態だと、試料室の蓋を閉じることができないため、上から暗幕を被せ、実験室の蛍光灯を消灯するなど、分光光度計外部の光を最大限遮断した。

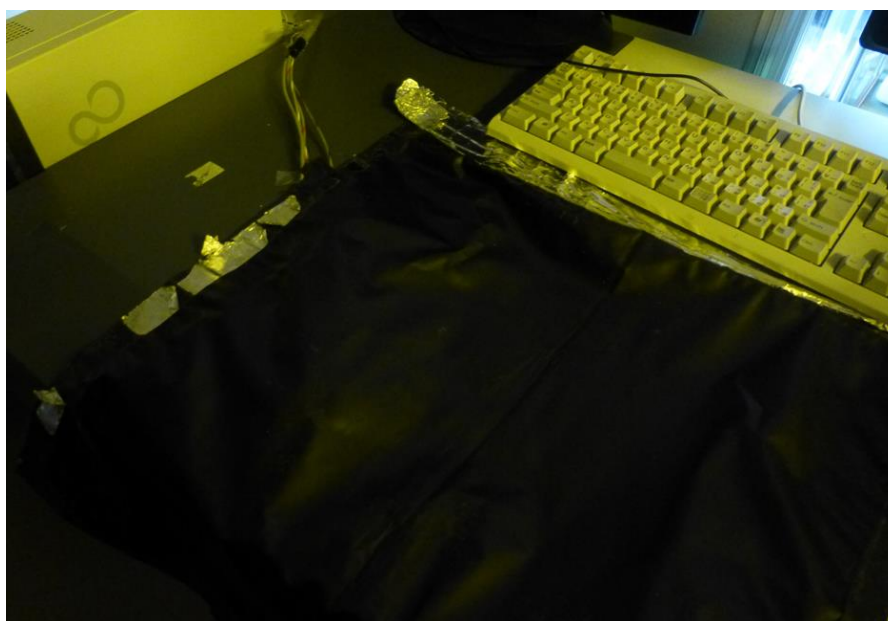


Fig.4-7 試料室に暗幕を被せ、分光光度計外部の光を最大限遮断した。

4-2. 測定結果

4-2-1. MoS₂の光電気化学特性

[1]. MoS₂の光吸収

まず、電気化学測定は行わずに、転写した MoS₂ 薄膜の光吸収測定を行った。バックグラウンドとして、イオン液体と何も貼り付けていないガラス基板を用いた。電気化学測定時のスペクトルとの比較も行うため、ワニ口クリップを接続した状態で測定を行った。Fig.5-8において、波長 λ [nm]をエネルギー E [eV]に変換した。CVD法により合成した多層の MoS₂ 薄膜において、スピン軌道相互作用由来の A・B ピークを確認することができた。

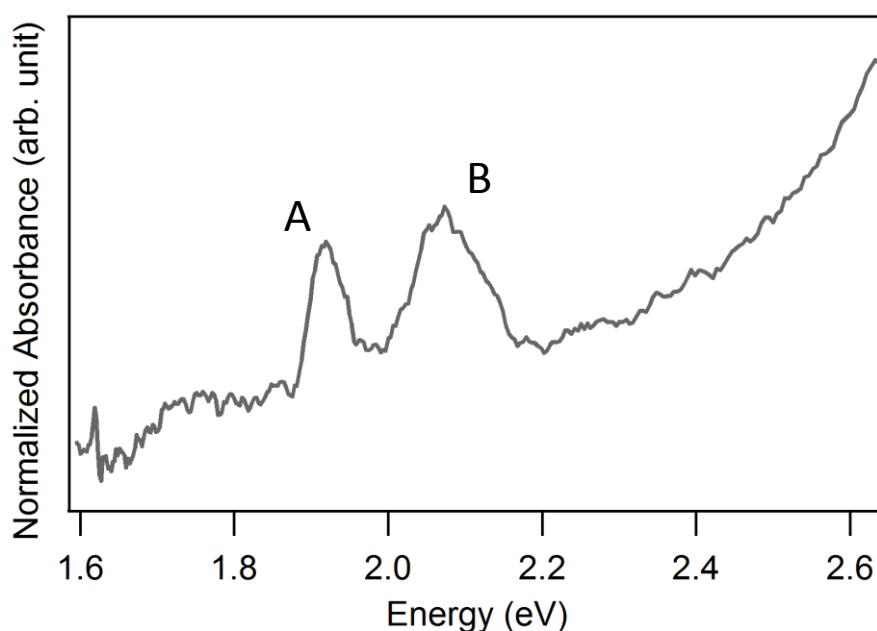


Fig.4-8 MoS₂の光吸収スペクトル。波長はエネルギーに換算した。スピン分裂由来の A・B ピークを確認できた。

[2]. MoS₂の電気化学測定

電気化学測定では、ポテンショスタットを用いてリファレンス電極に対する作用電極の電位を制御しながら、-1.8V～+2.8V の範囲で測定を行った。

0V では[1]で測定した光吸収スペクトル同様、スピン軌道相互作用由来の A・B ピークを確認することができた。ホールドープ側では+2.8V まで印加したが変化は見られなかった。電子ドープ側では、-1.0V でそれぞれのピークが弱まり始め、-1.4V において二つのピークが完全に消滅した。

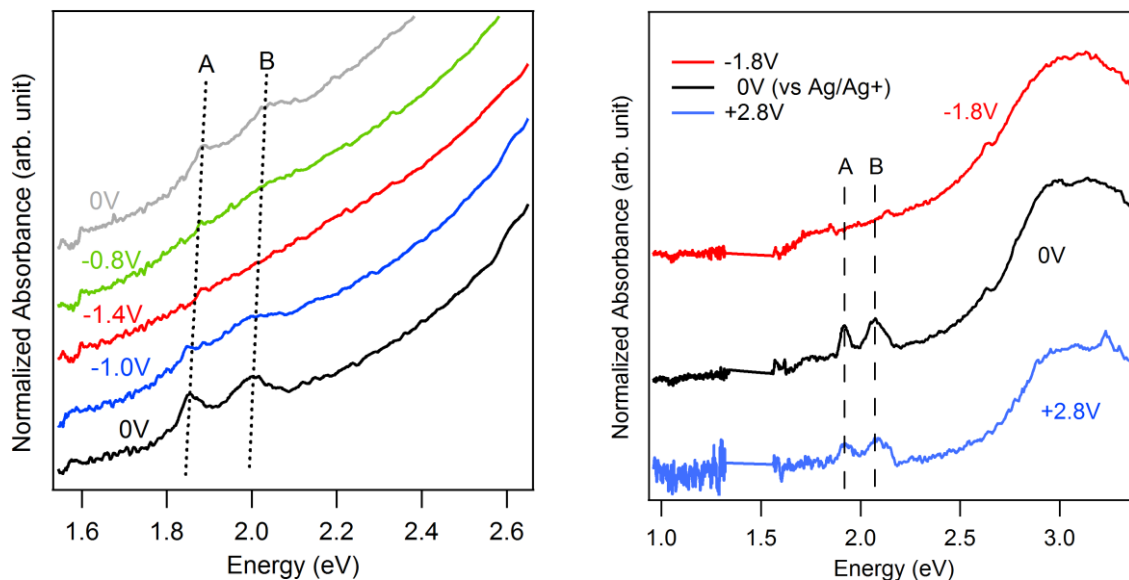


Fig.4-9 MoS₂ の電気化学測定時の光吸収スペクトル。ホールドープではスペクトルに変化は見られなかったが、電子ドープではA・Bピークが消滅する事が確認できた。

4-2-2. WS₂ の光電気化学特性

[1]. WS₂ の光吸収

WS₂ においても、まず電気化学測定は行わず転写した WS₂ 薄膜の光吸収測定を行った。バックグラウンドは MoS₂ 薄膜の測定と同様のものを用い、ワニロクリップを接続した状態で測定を行った。

CVD 法により合成した多層の WS₂ 薄膜においても、スピン軌道相互作用由来の A・B ピークを確認することができた。

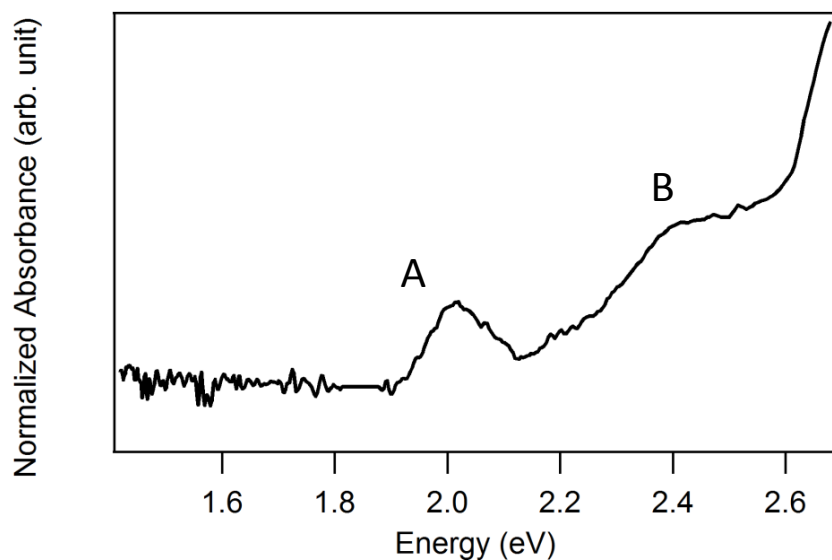


Fig.4-10 WS_2 の光吸収スペクトル。波長はエネルギーに換算した。スピン分裂由来の A・B ピークを確認できた。

[2] WS_2 の電気化学測定

MoS_2 の時と同様に、ポテンショスタットを用いて $-2.1\text{V} \sim +2.8\text{V}$ の範囲で測定を行った。

ホールドープ側は、 $+2.8\text{V}$ まで印加したがスペクトルに変化は見られず、[1]で測定したものと同様にスピン軌道相互作用由来の二つのピークを確認できた。電子ドープ側では、 -1.7V で二つのピークが弱まり始め、 -1.9V で完全に消滅した。

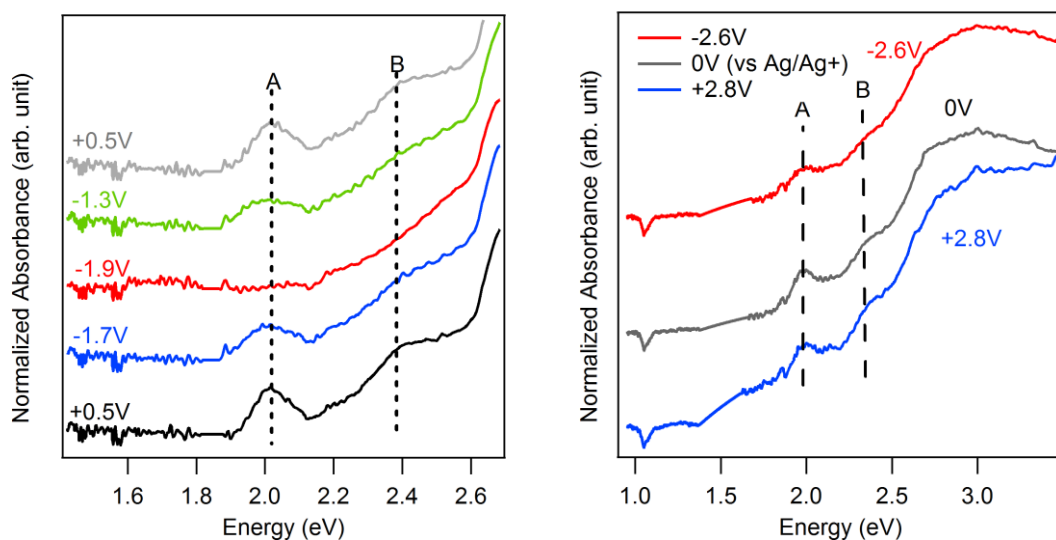


Fig.4-11 WS_2 の電気化学測定時の光吸収スペクトル。ホールドープではスペクトルに変化は見られなかったが、電子ドープでは A・B ピークが消滅する事が確認できた。

4-2-3. 結論と課題

本研究では、CVD 法により合成した多層 MoS_2 薄膜および多層 WS_2 薄膜をガラス基板に転写し、電気化学ドーピングによるキャリア注入をしながら光吸収測定を行った。電気化学ドーピングはポテンショスタットを用い、リファレンス電極に対する作用電極の電位を制御することで行った。 MoS_2 においては、 -1.0V でピークが減少していき、 -1.4V で二つのピークが完全に消滅した。また、 WS_2 においては、 -1.7V でピークが減少していき、 -1.9V で完全に消滅した。しかし、どちらの薄膜においてもホールドーピングではピークに変化が見られなかった。これは、膜の均一性や結晶性が悪く、構造欠陥によってホールドーピングが阻害されていると考えられる。そこで、より均一性の高い薄膜もしくは大面積の単層膜の合成が必要であると考えられる。

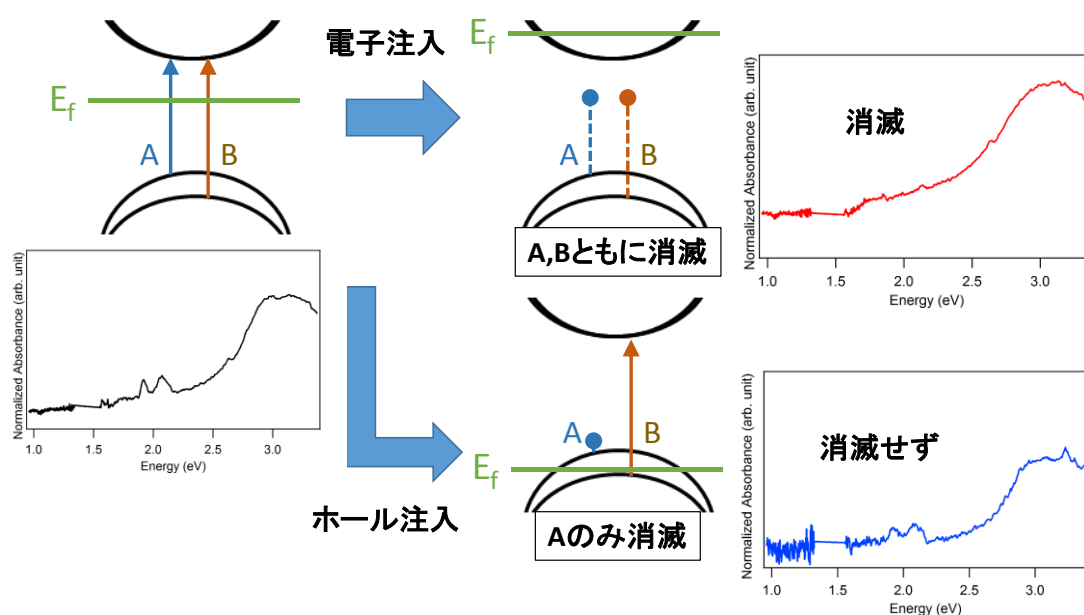


Fig.4-12 電子注入を行うと、フェルミ面が上昇し導電帯に到達する事で励起が無くなり、吸収ピークが消滅する。ホール注入を行うと、フェルミ面が下降し分裂した価電子帯の片側に到達することで片側だけ励起が無くなり、A ピークのみ消滅する。本研究では、ホール注入による A のみの消滅は確認できなかったが、電子注入により両ピークの消滅を確認した。図中のグラフは MoS_2 での光吸収測定結果。

第5章 化学気相成長法による単層二硫化モリブデンの合成

第3章では、多層の二硫化モリブデン (MoS_2) と二硫化タングステン (WS_2) の合成を行ったが、これにより作成した薄膜には層数の不均一性や結晶性の悪さ等の問題点が存在している。また近年、単層遷移金属カルコゲナイドの研究が非常に盛んに行われており、それらの CVD 法による合成について多数の研究報告がある。そこで我々は、単層 MoS_2 の大面積薄膜の合成を目指し、研究を行った。

5-1. 実験方法・結果

単層 MoS_2 の合成において、本研究では① MoO_3 粉末を 2-プロパノールに分散したものを滴下する、という方法と② MoO_3 粉末を加熱し気相上で Sulfur と反応させる、という方法の二つの合成方法で合成を行った。また、それぞれの方法において温度や合成時間といったパラメーターを変化させた。本項では、どちらの合成でも共通である基盤の洗浄について記述した後、それぞれの合成方法について記述する。

5-1-1. 基盤の洗浄

表面に酸化膜を持つシリコンウエハー(Si/SiO_2 基板)を、 $1.5\text{cm} \times 1.0\text{cm}$ 程度の大きさに切り出し、第3章での洗浄と同様にアセトンに浸した状態でバスタイプの超音波洗浄機で10分間ソニケーションを行い、 N_2 ガスを吹きつけて基板表面に残っているアセトンを除去した。その後、2-プロパノールに浸した状態で再び10分間ソニケーションを行い、 N_2 ガスにより基板表面に残留する 2-プロパノールを除去した。

5-1-2. MoO_3 分散液を用いた合成

① MoO_3 分散液の作成

粉末 MoO_3 (sigma-ardlich, 99.98%) を 2-プロパノールに、 0.005mol/l となるだけの量を入れた。その後、基板洗浄で用いたものと同様の超音波洗浄機で30分間ソニケーションした。ソニケーションにより塊であった MoO_3 は粉状になるが、2-プロパノールに溶けるわけではなく、時間がたつと沈殿してしまうので合成のつど5分間ソニケーションを行い分散させた。

② 分散液の滴下と合成

①で作成した分散液を、洗浄した Si/SiO₂ 基板上に数滴滴下し 2-プロパノールを揮発させ除去した。滴下した基板と未滴下のきれいな基板をアルミナボートに乗せ、石英ガラス管の中に入れ、Fig.5-1 の No.1 に設置した。硫黄を No.3 に設置し、ヒーターで炉を過熱し合成した。合成条件を Table.5-1 にまとめた。

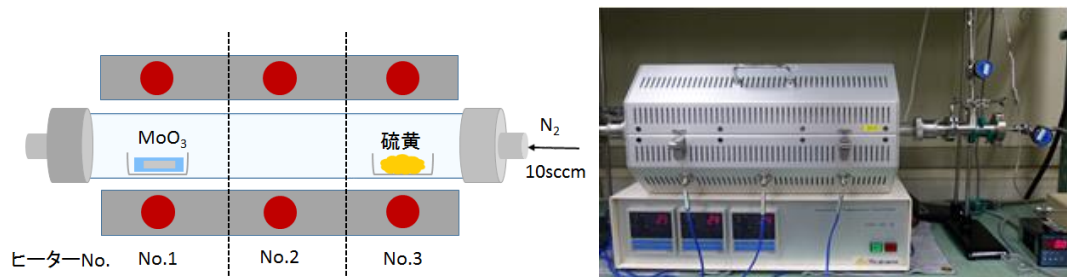


Fig.5-1 合成炉の概略図と写真。

滴下数	基板温度(°C)	硫黄昇温タイミング	流量(sccm)	合成時間(min)	結果・備考
7	950	基板950°C到達後 450°Cまで昇温	20	40	○・基板の半分に滴下
7	950	同上	20	40	○
7	950	基板950°C到達後 450°Cまで昇温	20	40	×
7	950	基板950°C到達後 390°Cまで昇温	20	40	×
7	950	同上	100	40	×
8	950	同上	50	40	×
8	1000	基板1000°C到達後 390°Cまで昇温	50	40	×
5	950	基板950°C到達後 400°Cまで昇温	20	40	×・滴下基板の直上にきれいな基板を設置

Table.5-1 分散液滴下での合成条件 1。はじめ 2 回は単層が合成できていたが、それ以降できなくなった。

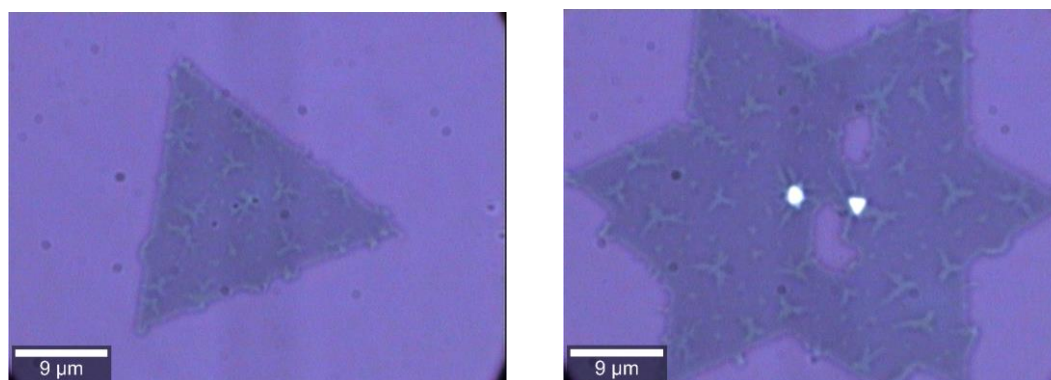


Fig.5-2 分散液を用いて合成した単層 MoS₂

はじめの2回は単層 MoS_2 を合成できていたが、その後同条件でも合成できなくなった。再現性がとれない原因として、No.3 が No.1 および No.2 の温度に引きずられてしまい No.1 が昇温し終わる前に Sulfur ガスが飛んでしまっている事が考えられるため、Fig.5-3 のように Sulfur 加熱用に新たな No.4 のヒーターを設置した。No.4 は No.1～No.3 と独立した炉を用いているので、それらの温度に引きずられることなく昇温することができる。

新しい炉でこれまでの条件による合成を行ったが、単層 MoS_2 はできなかった。そこで、新しく Ar-H_2 ガスによる還元を行った。滴下した基板を、滴下面が上向きになるようにアルミナボートに乗せ石英ガラス管の No.1～No.3 にそれぞれ1つずつ入れ、No.4 に Sulfur を入れた。ロータリーポンプとターボ分子ポンプで1時間真空引きを行い、その後 Ar-H_2 ガスを流し管内に充満させた。 Ar-H_2 ガスを流しながら、ヒーターにより No.1～No.3 を10分で 500°C まで加熱し30分間還元を行った。この時、No.4 は 40°C 程度まで昇温してしまうが Sulfur の状態に変化は無かった。還元後 N_2 ガスを流しながら 500°C から上げていき、目標の合成温度に昇温した後 No.4 を昇温し合成を行った。温度、時間等の合成条件を Table.5-2 にまとめた。

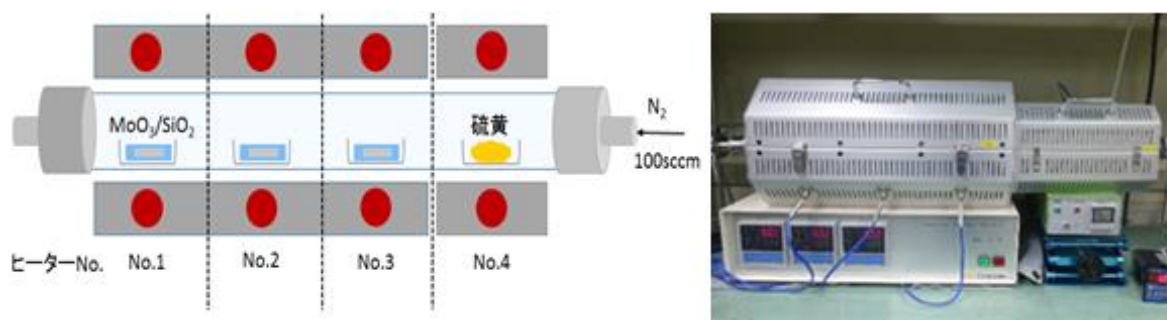


Fig.5-3 新しい合成炉の概略図と写真。今までの三連炉の隣に新しい炉を追加で設置した。

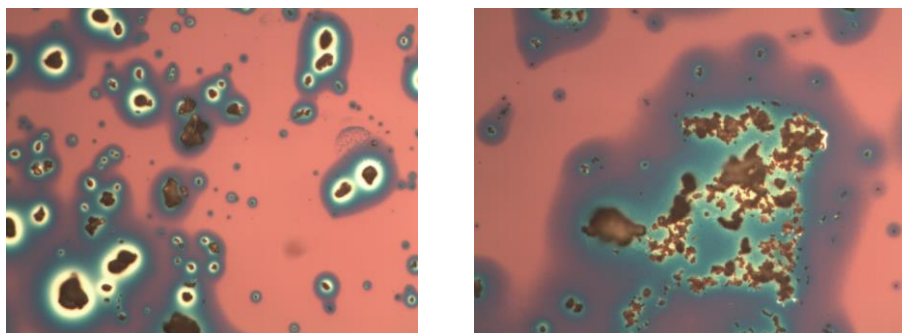


Fig.5-4 分散液を用いて合成した MoS_2 。塊から染み出すようにできており、結晶性が悪い

滴下数	温度(°C)	硫黄の昇温タイミング	流量(sccm)	結果・備考
2	750	基板550°Cで300°C	100	×
2	800	同上	100	×
2	850	同上	100	×
2	800	基板550°Cで300°C	100	×
2	850	同上	100	×
2	900	同上	100	×
5	850	基板550°Cで300°C	50	×
5	900	同上	50	×
5	950	同上	50	×
2	800	基板が600°Cで400°C	20	×
2	850	同上	20	×
2	900	同上	20	×
2	750	基板が600°Cで400°C	未計測	×・Ar/H ₂ ガスで合成
2	800	同上	未計測	×・Ar/H ₂ ガスで合成
2	850	同上	未計測	×・Ar/H ₂ ガスで合成

Table.5-2 分散液での合成条件。いずれの条件でも単層 MoS₂ の合成にはいたらなかった。

5-1-2. 粉末 MoO_3 の加熱による合成

① Ar-H_2 ガス環境下での合成

MoO_3 粉末をアルミナボートに入れ、それを覆うように Si/SiO_2 基板を乗せてそこから風下側に基板を 1cm 間隔で 2 枚乗せた。このようにセッティングしたアルミナボートを No.1 ~No.3 にそれぞれ 1 つずつ入れ、Sulfur を No.4 に入れた。ロータリーポンプとターボ分子ポンプで 1 時間真空引きし、 Ar-H_2 ガスを流して管を充満させた。 Ar-H_2 ガスを 10sccm で流しながら、ヒーターで No.1~No.3 を 10 分間で 500°C まで加熱し還元を行った。その後、No.1~No.3 のヒーターを目標の合成温度まで昇温し、昇温しきったところで Sulfur の昇温を開始し 15 分間合成を行った。合成条件を Table.5-2 にまとめた。

粉末の量(mg)	基板温度($^\circ\text{C}$)	硫黄温度($^\circ\text{C}$)	流量	合成時間	結果・備考
50	750	300	10	15	×
50	800	300	10	15	×
50	850	300	10	15	×
20	650	300	10	15	×
20	700	300	10	15	×
20	750	300	10	15	×
50	800	300	10	15	×
50	850	300	10	15	×
50	900	300	10	15	×
50	750	400	10	15	×
50	800	400	10	15	×
50	850	400	10	15	×

Table.5-3 Ar-H_2 ガスで 15 分間合成。合成時間と流量は固定している。滴下時とは異なり、六角形状の多層 MoS_2 ができた。

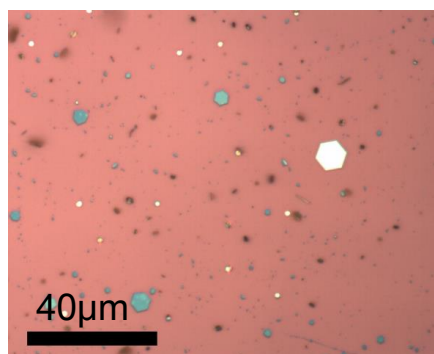
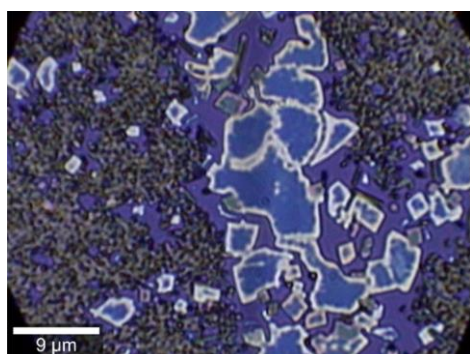


Fig.5-5 Ar-H_2 ガス 15 分間で合成した MoS_2 。分散液滴下時の塊から染み出すような形とは異なり、幾何学的な形をした多層 MoS_2 ができていた。

合成時間 15 分で、六角形状の多層 MoS₂ を合成できた。そこで合成時間を 5 分に短縮し、温度を 800℃、850℃、900℃で固定してその他の条件を変化させた。合成条件を Table.5-3 にまとめた。

粉末の量(mg)	基板温度(℃)	硫黄温度(℃)	流量(sccm)	合成時間(min)	結果・備考
50	800	300	20	5	○
50	850	300	20	5	○
50	900	300	20	5	○
50	800	300	5	5	○
50	850	300	5	5	○
50	900	300	5	5	○
20	800	300	1	5	○
20	850	300	1	5	×
20	900	300	1	5	○
10	800	300	1	5	○
10	850	300	1	5	×
10	900	300	1	5	×
5	800	300	1	5	○
5	850	300	1	5	×
5	900	300	1	5	○

Table.5-4 Ar-H₂ ガスで 5 分間合成。単層膜の合成に成功した。流量を減らすと大きな単層膜ができたが、できていない基板も多くなった。

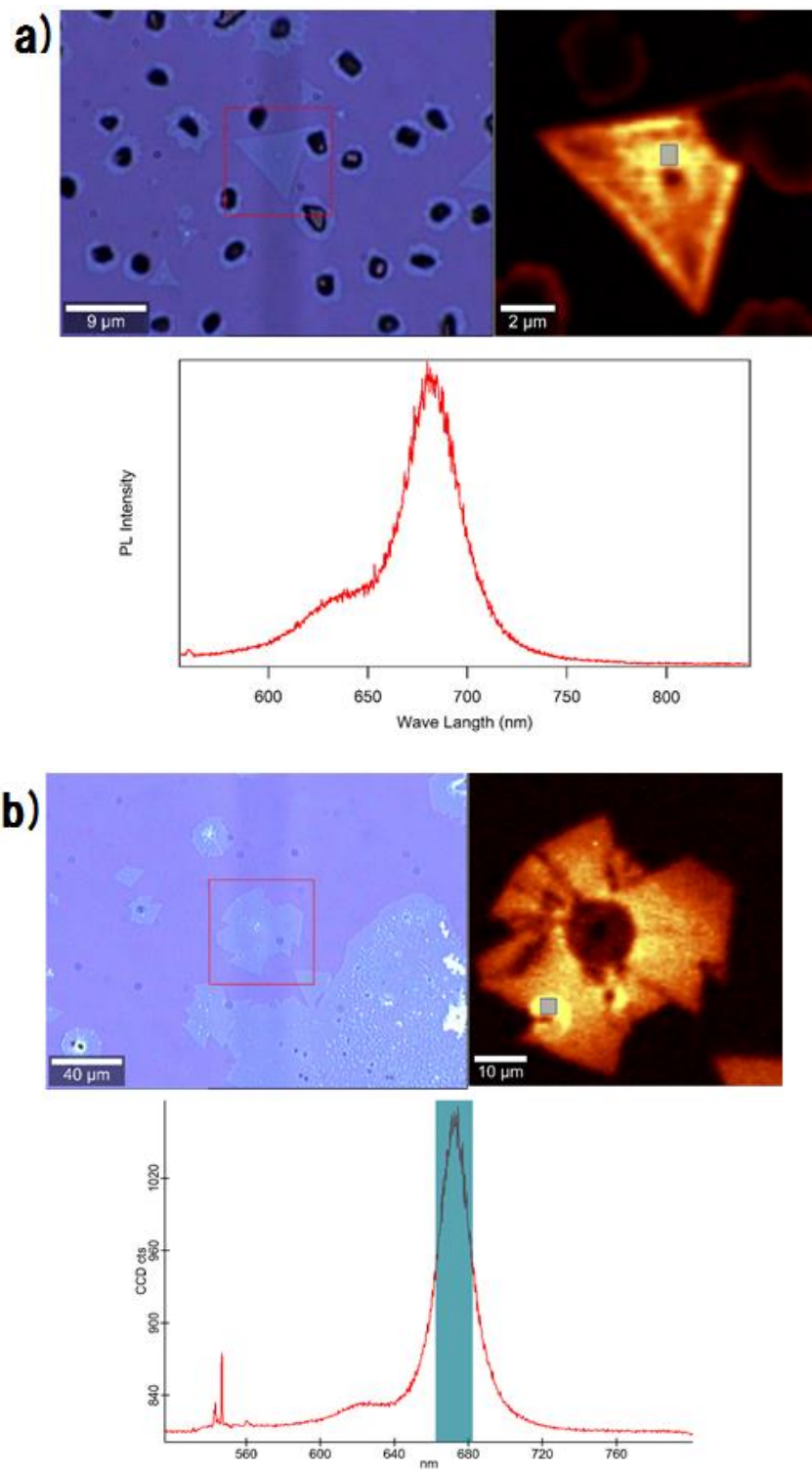


Fig.5-6 Ar-H₂ ガスで合成した MoS₂ の顕微鏡写真と PL マッピング画像および PL スペクトル。(a)は MoO₃20mg、ガス 1sccm、800℃で、(b)は MoO₃5mg、ガス 1sccm、800℃で合成した。

② N₂ ガス環境下での合成

単層 MoS₂ の合成には成功したが、単層膜以外の塊が非常に多くできた。そこで、それら塊の削減および単層膜の大面積化を目指し流量を増加させるといった方法を試みたが、50sccm の流量では単層 MoS₂ 膜が円形に合成されており、100sccm では基板に付着物なしといった結果であった。流量を増加させることで合成に失敗してしまった理由としては、H₂ 過多によるエッチング効果により基板に付着した MoS₂ が削れてはがれてしまったと考えられる。したがって、Ar-H₂ ガスを用いて還元した後 N₂ ガスに切り替え合成を行った。合成条件を Table.5-5 にまとめた。

粉末量(mg)	基板温度(°C)	硫黄温度(°C)	流量(sccm)	合成時間(min)	結果・備考
20	800	300	100	5	○・加圧N2ガス
20	850	300	100	5	○・加圧N2ガス
20	900	300	100	5	○・加圧N2ガス
20	900	300	100	5	○・加圧N2ガス
20	900	300	100	5	○・加圧N2ガス
20	900	300	100	5	○・加圧N2ガス
20	800	300	100	5	○・N2ガス
20	850	300	100	5	○・N2ガス
20	900	300	100	5	○・N2ガス
20	900	300	100	5	○・N2ガス
20	900	300	100	5	○・N2ガス
20	900	300	100	5	○・N2ガス

Table.5-5 N₂ ガスを用いた合成条件。備考の加圧は、合成フェーズのみ MPa で加圧しながら合成した。

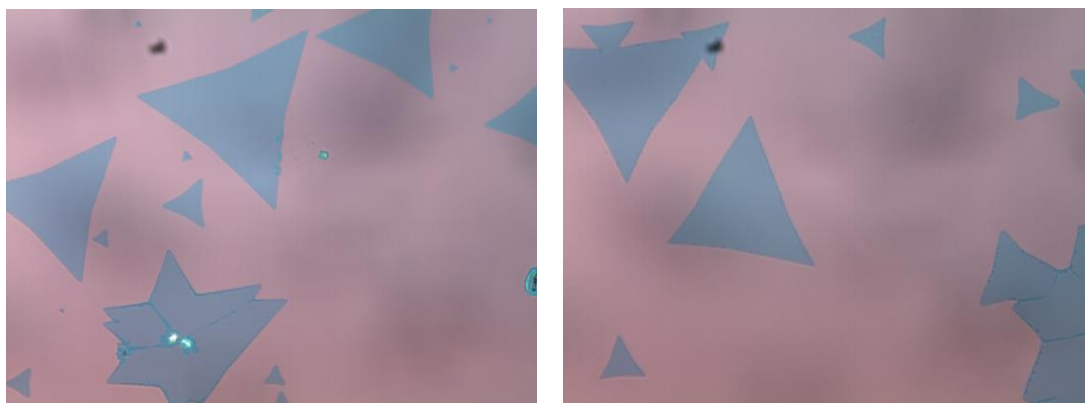


Fig.5-7 N₂ ガスで合成した MoS₂ の顕微鏡写真。

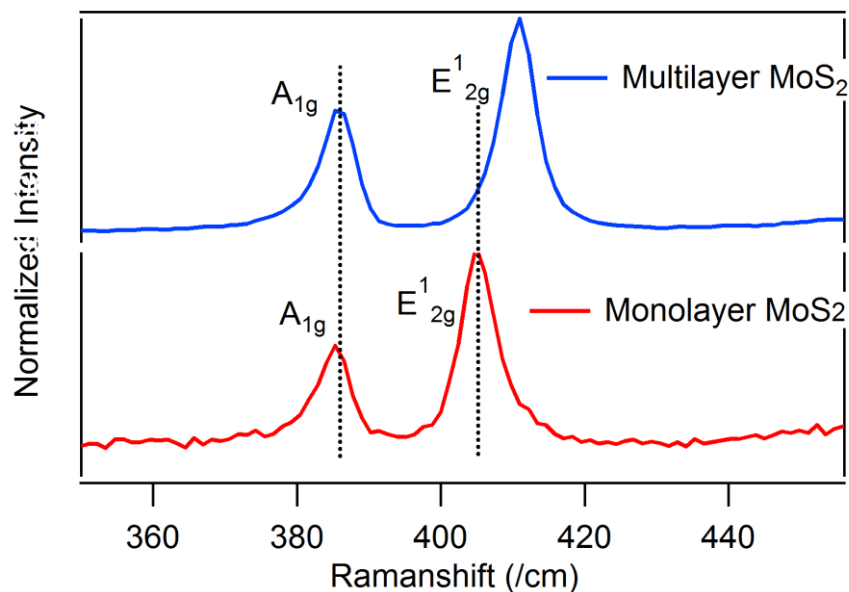


Fig.5-8 単層 MoS₂と多層 MoS₂のラマンスペクトルの比較。赤い線が単層 MoS₂、青い線が多層 MoS₂のラマンスペクトル。単層と比較して多層は E_{12g} モードと A_{1g} モードのピーク間の幅が広い。ピーク間の幅は、単層 19cm⁻¹、多層 25cm⁻¹程度である。

5-2. 結論と課題

本研究では、粉末 MoO₃を Sulfur ガス供給下で加熱することで、Si/SiO₂ 基板上に MoS₂の単層膜を合成することに成功した。はじめは粉末 MoO₃を 2-プロパノールに分散させたものを滴下し、Sulfur ガス供給下で加熱する合成方法を行い合成に成功したが、再現性がとれず別の方法を模索した。この方法では MoO₃と Sulfur を同一の炉内で加熱していたため、MoO₃側の温度につられ Sulfur 側の温度が設定時間よりも早く高温になってしまったため、Sulfur ガス供給のタイミングを制御する事ができず再現性が取れなかったと考え、Sulfur 加熱用の炉を追加し別々で温度管理をする事で正確にガス供給タイミングを制御できるようにした。その合成系を用いて様々なパラメーターを試みたところ、N₂をキャリアガスに粉末 MoO₃を用い Sulfur ガス供給下で加熱する事で、50 μm 程度の大きさの単層膜の合成に成功した。

本研究では、基板上に多層の塊が非常に多く付着してしまった。単層膜以外の付着物が付かないよう、キャリアガスの流量を上げるなどの方法を試みたが、多層の塊の除去にはいかなかった。

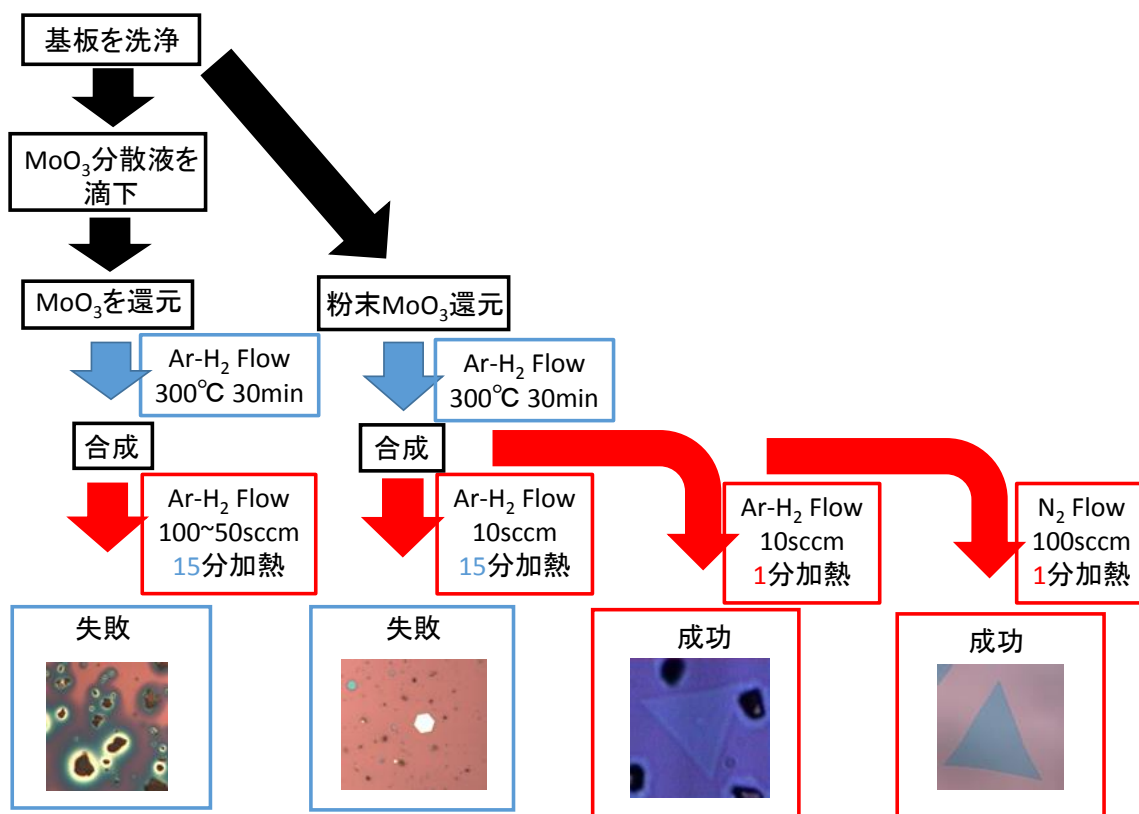


Fig.5-8 単層 MoS₂ 合成のチャート

第6章 引張歪下における単層二硫化モリブデンの発光マッピング

第5章でCVD法による単層 MoS_2 の合成に成功したが、 $10\mu\text{m}$ という小さいもののためキャリア注入のセットアップは間に合わなかった。そこで、それらを延伸可能かつ透明度の高いシリコンゴムシートへ転写し、シリコンゴムシートを延伸させ歪んだ状態で、歪みが単層 MoS_2 のフォトルミネッセンス(PL)に与える影響を測定した。

6-1. 実験方法

6-1-1. 単層 MoS_2 の転写

転写方法は第4章で行った多層薄膜の転写と同様の方法で行った。しかし、PMMA除去の為にシリコンゴムシートをクロロホルムに浸したところ、シリコンゴムシートが肥大し

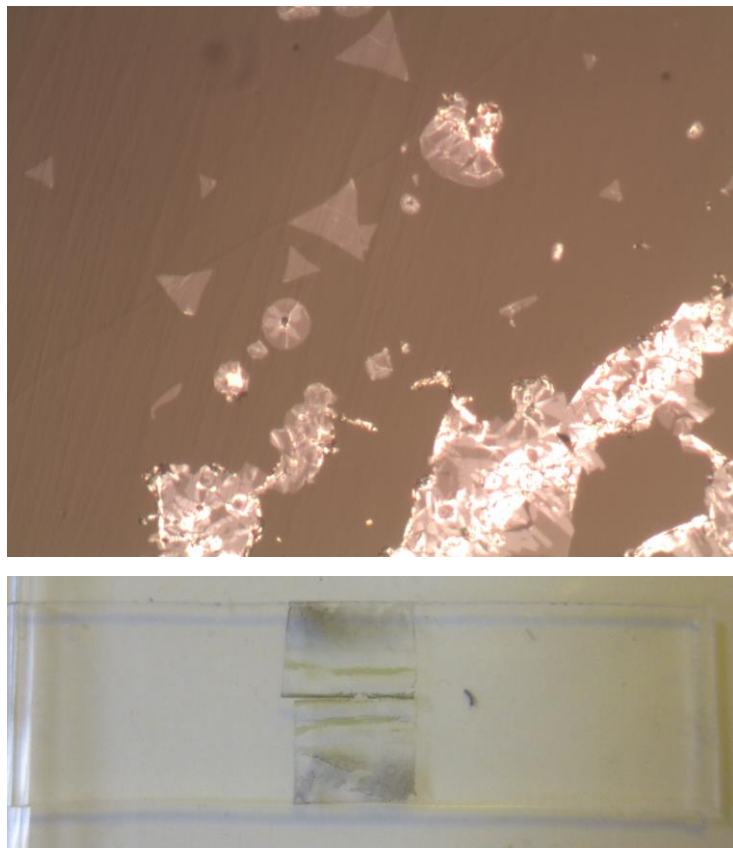


Fig.6-1 シリコンゴムシートに転写した単層 MoS_2 。

還流装置内で湾曲してしまった。そこで PMMA を溶かし、かつシリコンゴムシートが肥大しない薬品を模索したところアセトニトリル(CH_3CN)が条件を満たしたため、アセトニトリルで還流することで PMMA の除去を行った。

6-1-2. 光吸収測定

PL 測定には、WITec の alpha300 RAS を用いた。レーザーは波長 532nm の緑色レーザーを用い、506nm～790nm の範囲で測定を行った。また、alpha300 RAS のステージ上にノギスを固定し、そのノギスにシリコンゴムシートを固定して基盤の延伸を行った。基板の延伸度合いは、ノギスの目盛りから計算した。

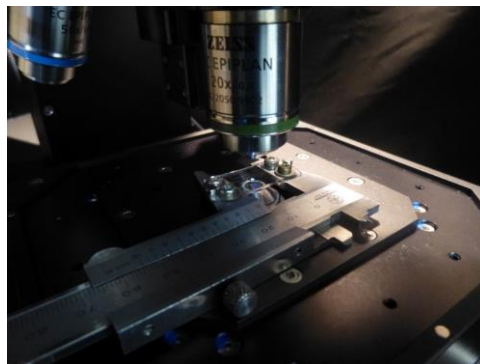


Fig.6-2 alpha300 RAS のステージ上にノギスを固定している。ノギスを引っ張ることで基板を延伸させる

まず、基板を延伸させずに PL 測定を行い、その後基板を 20%延伸させた状態で PL 測定を行った。引張歪下では、 MoS_2 単層膜は 0.7%程度の歪みを確認できた。PL スペクトルは、Fig.6-3 のように延伸させた場合、非延伸時の PL スペクトルに比べピークが減少し、ピーク位置は低エネルギー側にシフトした。また、単層の中央側に比べ、端側ではピークの減少もシフトも大きかった。

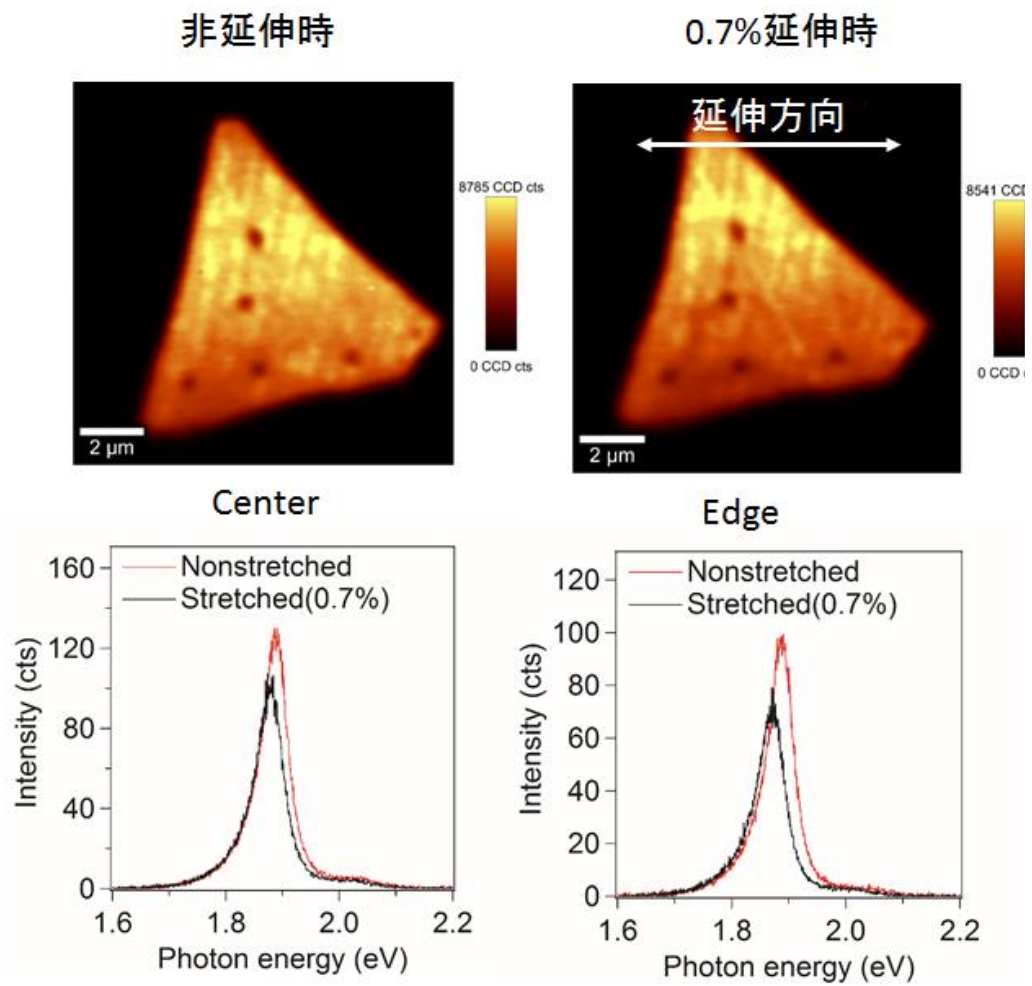


Fig.6-3 単層 MoS₂の PL マッピングおよび光吸収測定。辺と頂点を結ぶ方向に歪ませた単層 MoS₂。上左図が非延伸時 PL マッピング、上右図が延伸時 PL マッピング、下図が光吸収スペクトル

6-2. 結論と課題

本研究では、 MoS_2 単層膜をシリコンゴムシートに転写し、それを延伸させることで単層膜が歪んだ状態での PL スペクトルおよびマッピング測定に成功した。引張歪下では、通常時と比較して PL スペクトルのピークが減少し低エネルギー側へシフトするという結果が得られた。これは、延伸によって Mo 原子と S 原子の原子間距離が変化し、バンド構造が変化したためではないかと考えられる。また、測定箇所によってピークの変化具合に差が出るためだと考えられる。これらの結果は先行研究の結果[20][21]と一致しており、今後光吸収と平行して更なる測定を行うつもりである。

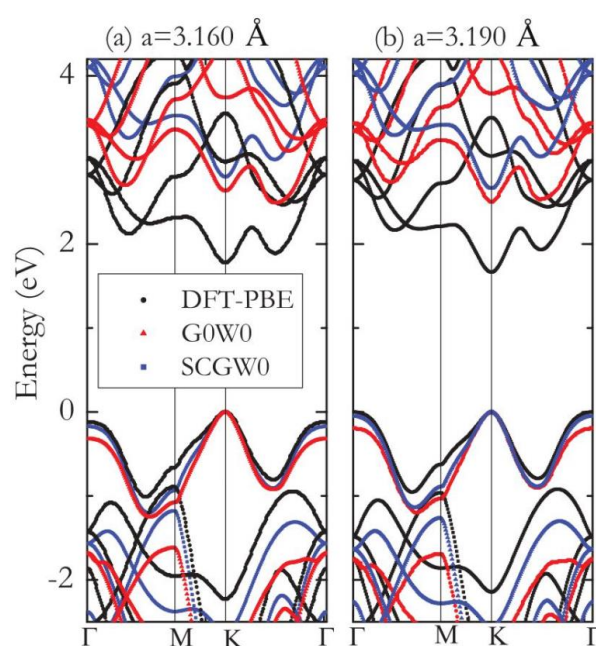


Fig.6-5 延伸を含めて計算した MoS_2 のバンド構造[20]。

第7章 まとめ

本研究は、電気化学ドーピングによるキャリア注入を用いてフェルミレベルを制御し、 MoS_2 および WS_2 の光吸収スペクトル制御およびTMDCへの電気化学ドーピング技術の確立を目的に研究を行った。また、最終的にTMDCに対して再現性のよいホール注入の実現を目的としていた。

まず、多層 MoS_2 薄膜のCVD合成を行った。 Si/SiO_2 基板に MoO_3 を5nm程度蒸着し、それらを850℃で加熱しSulfurガスを供給する事で、基板上に多層 MoS_2 薄膜を合成することに成功した。この合成方法では、PETシートのマスクを用いて MoO_3 の蒸着範囲を制限する事で、 MoS_2 薄膜の大きさを制御する事ができた。また、同様の方法により、多層 WS_2 薄膜の合成にも成功した。それらの薄膜にPMMAをスピコーティングし、2MのKOHに浸すことで Si/SiO_2 基板から剥がし、石英ガラス基板に貼り付け、クロロホルムでの還流によりPMMAを除去することで、合成した薄膜の石英ガラス基板への転写を行った。

次にそれらの薄膜に対して、電気化学ドーピングにより電子を注入することで、スピン分裂由来の二つの光吸収ピークを制御することに成功した。 MoS_2 においては、ポテンシスタットを用いて-1.0Vで光吸収ピークが弱まり始め、-1.4Vにおいて二つのピークが完全に消滅した。 WS_2 においては、ポテンシスタットを用いて-1.7Vで光吸収ピークが弱まり始め、-1.9Vにおいて二つのピークが完全に消滅した。

以上の通り、電気化学ドーピングを用いた電子注入により、 MoS_2 および WS_2 多層膜の光吸収を制御することに成功した。しかし、もう1つの目的であったホール注入による光吸収スペクトルの制御は至らなかった。ラマン分光測定により、薄膜上でピーク間の幅やピーク強度が不均一であり、層数などが不均一な薄膜であった。この不均一性が原因で構造欠陥が生じ、それによりホール注入が阻害されてしまったために光吸収スペクトル制御に至らなかったと考えられる。

そこで、均一性の高い MoS_2 の単層膜の合成を行った。まず、粉末 MoO_3 を2-プロパノールに分散し、それを Si/SiO_2 基板に滴下し1つの炉でSulfurとともに加熱しSulfurガスにより硫化したところ、単層 MoS_2 の合成に成功した。しかしこの合成方法では再現性がとれなかったため、別の方法を模索した。再現性がとれない原因を、Sulfurガスを供給するタイミングを揃えられない事であると考え、Sulfur加熱用に炉を追加した。結局、滴下による合成方法では単層 MoS_2 を合成する事ができなかったため、粉末 MoO_3 を加熱して気相上で硫化させることで基板に堆積させる方法を試みたところ、800℃～900℃の範囲で合成

に成功した。また、キャリアガスが Ar-H_2 では 100sccm といった高い流量による合成ができなかったのに対し、 N_2 をキャリアガスにした場合では流量 100sccm で $50\text{ }\mu\text{m}$ 程度の大きな単層膜の合成に成功した。これらの単層膜をその基礎特性を明らかにする為、多層薄膜と同様に PMMA によるスピンのコーティング後、KOH を用いて剥がして透明なシリコンゴムシートに張りつけ、アセトニトリルを用いた還流により PMMA を除去することで転写を行った。

次にシリコンゴムシートを延伸させ、単層 MoS_2 を歪ませた状態でフォトルミネッセンス測定を行ったところ、ピークが減少し低エネルギー側へシフトしている事が分かった。また、測定箇所によってピークの減少具合やシフトの程度が変化する事が分かった。これは、基板の延伸の際に単層膜の歪み具合が場所によって差が出ているためと考えられる。今後は光吸収測定とともに更なる実験を行うつもりである。

参考文献

- [1] Yanagi *et al.* "Electrochromic Carbon Electrodes: Controllable Visible Color Changes in Metallic Single - Wall Carbon Nanotubes." *Advanced Materials* 23 2811 (2011)
- [2] Yanagi *et al.* "Charge manipulation in molecules encapsulated inside single-wall carbon nanotubes." *Physical review letters* 110 86801 (2013)
- [3] Yanagi *et al.* "Tuning of the Thermoelectric Properties of One-Dimensional Material Networks by Electric Double Layer Techniques Using Ionic Liquids." *Nano Lett.* 14 6437 (2014)
- [4] Xiao *et al.* "Coupled spin and valley physics in monolayers of MoS₂ and other group-VI dichalcogenides." *Physical review letters* 108 196802 (2012)
- [5] Zhang *et al.* "Electrically switchable chiral light-emitting transistor." *Science* 344 725 (2014)
- [6] Zhang *et al.* "Ambipolar MoS₂ thin flake transistors." *Nano Lett.* 12 1136 (2012)
- [7] Ye *et al.* "Superconducting dome in a gate-tuned band insulator." *Science* 338 1193 (2012)
- [8] Novoselov, Kostya S., *et al.* "Electric field effect in atomically thin carbon films." *Science* 306.5696 666-669 (2004)
- [9] Kang, Jun, *et al.* "Band offsets and heterostructures of two-dimensional semiconductors." *Applied Physics Letters* 102.1 012111 (2013)
- [10] Mak, Kin Fai, *et al.* "Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor." *Physical Review Leteet* 105.13 136805 (2010)
- [11] Lee, Yi-Hsien, *et al.* "Synthesis of Large - Area MoS₂ Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition." *Advanced Materials* 24 2320 (2012)
- [12] Lin, Yu-Chuan, *et al.* "Wafer-scale MoS₂ thin layers prepared by MoO₃ sulfurization." *Nanoscale.* 4 6637-6641 (2012)
- [13] Najmaei, Sina, *et al.* "Vapour phase growth and grain boundary structure of molybdenum disulphide atomic layers." *Nature materials* 12.8 754-759 (2013)
- [14] Elías, Ana Laura, *et al.* "Controlled synthesis and transfer of large-area WS₂ sheets: From single layer to few layers." *ACS nano* 7 5235-5242. (2013):
- [15] Zhang *et al.* "Controlled growth of high-quality monolayer WS₂ layers on sapphire and imaging its grain boundary." *ACS Nano* 7 8963-8971 (2013)
- [16] O'Brien, Maria, *et al.* "Transition Metal Dichalcogenide Growth via Close Proximity Precursor Supply." *Scientific reports* 4 (2014).
- [17] Zahid *et al.* "A generic tight-binding model for monolayer, bilayer and bulk MoS₂." *AIP Advances.* 3 052111 (2013)

- [18] Zeng *et al.* "Optical signature of symmetry variations and spin-valley coupling in atomically thin tungsten dichalcogenides." *Scientific reports.* 3 (2013)
- [19] "Solid State Physics", Saunders College Publishing (1976)
- [20] Hongliang Shi, Hui Pan, Yong-Wei Zhang, Boris I. Yakobson, "Quasiparticle band structures and optical properties of strained monolayer MoS₂ and WS₂" *Phys. Rev. B* 87, 155304 (2013)
- [21] Conley, Hiram J, et al., "Bandgap Engineering of Strained Monolayer and Bilayer MoS₂" *Nano letters* 13.8 (2013)

謝辞

私が本論文の研究を行うにあたり、非常に多くの方々からのご指導やご協力を頂きました。

柳和宏先生には、実験テーマや実験方法等の提案から研究発表の指導など、非常に多くの場面でお世話になりました。入学まで実験の経験が少なかった私に、実験の方法や心構えなど、非常に細やかな指導をしていただきました。また、学会での発表の経験までさせていただいたことを非常に感謝しております。

ナノ物性研究室の真庭豊先生、宮田耕充先生、早稲田大学の竹延大志先生には、研究に対する様々な助言をしていただきました。幅広い知識からのご指導は、単層 MoS_2 の合成などで行き詰っていた際に研究が進展するきっかけとなり、非常に勉強になりました。

表界面光物性研究室の先輩・後輩の皆様にも大変お世話になりました。先輩方には特に、研究に対する助言をしていただきました。

河合英輝さんには、研究の様々な場面で助言を頂きました。それらによって、私の知識不足を省みる必要性を自覚させられ、大変勉強になりました。

野崎純司さんには、引張歪下における単層 MoS_2 の発光マッピング測定において大変お世話になりました。特に、私が論文執筆中に測定や結果の考察等に対して、多大なるご協力をいただきました。

また同期、後輩の皆様には研究の相談に乗ってもらうなどお世話になりました。特に福村武蔵君には、単層 MoS_2 合成の際に大変お世話になりました。

福村武蔵君とは、単層 MoS_2 合成の際、互いに意見を出し合いながら非常に多くの試行錯誤を行いました。彼の協力があったからこそ、何度失敗してもめげずに単層 MoS_2 の合成に取り組み、成功にいたる事ができました。

研究室の皆様のおかげで楽しい研究室生活を送れたと思っております。これから、多くの苦勞をしますが、皆様と過ごした 2 年間の思い出し、乗り切るようがんばろうと思います。

最後になりますが、これまで私の研究にご協力をしていただいた全ての皆様に心より感謝しております。

本当にありがとうございました。